Ueber Alumo-Oxalate, Brenzcatechinate und über die Entstehung von Alumosilicaten durch Fällung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Gerschon Aronowicz

aus Litauen

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 1931

Tag der Promotion: 9. Mai 1932.

Druck von Gebr. Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstr. 44.

270

Referenten: Prof. Dr. Rosenheim,
Prof. Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Das Aluminium ist in Bezug auf seine Neigung, komplexe Verbindungen zu bilden, den andern dreiwertigen Elementen annähernd gleicher Elektroaffinität, wie vor allem dem dreiwertigen Fe und Cr, sehr ähnlich. Schon frühzeitig hat man bei der Untersuchung komplexer Verbindungen erkannt [1]), daß die Neigung zur Bildung komplexer Salze in naher Beziehung zu der Elektroaffinität der komplexbildenden Elemente und Radikale steht, und daß demgemäß besonders amphotere Elemente, wie das Al, eine große Anzahl derartiger Verbindungen bilden.

Die neueren Untersuchungen der letzten Jahrzehnte, wie die von Weinland, Pfeiffer u. a. über die sogenannten Molekularverbindungen, die man nach den Anschauungen A. Werners über die Nebenvalenzbindungen ebenfalls zu den komplexen Verbindungen zählen muß, haben gezeigt, daß auch diese schwach elektroaffinen Elemente in ihren Salzen besonders zur Bildung derartiger Molekularverbindungen neigen, und so kann man auch neben der großen Zahl der in der Natur vorkommenden wie im Laboratorium künstlich dargestellten Aluminiumdoppelverbindungen, wie der Alaune, Doppelhalogenide, die mehr oder weniger stark komplexe Ionen enthalten, auch einfache Hydrate im Sinne der Koordinationslehre als Komplexverbindungen bezeichnen.

Besonders eindeutig spricht hierfür, daß wasserfreie Verbindungen des Al, wie das auf pyrochemischem Wege dargestellte $AlCl_3$, mit Wasser unter starker Wärmetönung reagieren. Sie ist zwar nicht bestimmt worden, ist aber größer als die des wasserfreien $FeCl_3$ zu $FeCl_3 . 6\,H_2O$, die nach Sabatier [2]) 26,6 kg Cal. beträgt. Demgemäß formuliert man nach Werner das Hydrat $AlCl_3 . 6\,H_2O$ am besten als ein Hexaaquoaluminiumchlorid:

1) Z. anorg. Chem. 11, 175 (1896).

$$\left[\begin{array}{c} H_2O \\ H_2O \cdot\cdot\cdot H_2O \\ Al \\ H_2O \cdot\cdot\cdot H_2O \\ H_2O \end{array}\right] Cl_3.$$

Ebenso bildet das $AlCl_3$ zahlreiche Molekularverbindungen mit organischen Stoffen, wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aethern und zahlreichen anderen, und seine große Rolle als Katalysator bei organischen Reaktionen, so vor allem der Friedel-Craftschen Synthese, wird heute auf die intermediäre Bildung solcher Komplexverbindungen zurückgeführt.

Während die zuletzt genannten Verbindungen in ihrer Mannigfaltigkeit und Beständigkeit die entsprechenden Verbindungen des Fe(III) erreichen und zum Teil übertreffen und diejenigen des Cr(III) bei weitem übertreffen, sind die komplexen Anionen von Aluminiumsalzen zum Teil schwächer komplex, zum Teil höchstens ebenso stark komplex wie die der erwähnten zu vergleichenden Elemente.

Die Aluminiumoxalate bilden nach Arbeiten von A. Rosenheim [3]) vier Verbindungsreihen, nämlich:

I. Trioxalate: $R[Al(C_2O_4)_2]$ aq.,

II. Dioxalate: $R[Al(C_2O_4)_2]$ aq.,

III. Hydroxodioxalate: $R_2[Al\begin{matrix} OH \\ (C_2O_4)_2 \end{matrix}]$ aq. und

IV. Pentaoxalate: $R_5[Al_2\begin{matrix} OH \\ (C_2O_4)_5 \end{matrix}]$ aq.

Die Konstitution dieser Verbindungen und sogar die Existenz einiger derselben erscheint noch nicht sicher erwiesen, und besonders steht noch ein Vergleich mit den zuletzt von A. Werner und seinen Schülern untersuchten viel mannigfaltigeren Cr(III)-Oxalaten aus.

Ganz ähnlich wie bei diesen zu den sogenannten Innerkomplexsalzen zählenden Verbindungen steht es mit den von Weinland [4])

---

2) C. r. 93, 56 (1881).
3) Z. anorg. Chem. 11, 177 (1896).
4) Ber. 47, 737 (1914).

zuerst dargestellten Aluminiumbrenzcatechinaten, bei denen neben den beiden wohl sicher existierenden Verbindungsreihen, den Trialuminiumbrenzcatechinaten $R_3[Al(C_6H_4O_2)_3]$ aq. und den Dialuminiumbrenzcatechinaten $R[Al(C_6H_4O_2)_2]$ aq., noch eine Reihe anderer, in ihrer Zusammensetzung sehr merkwürdiger Verbindungen beschrieben sind.

In den folgenden Untersuchungen wurden nun diese beiden Verbindungsreihen nochmals in Bezug auf ihre Vergleichbarkeit mit den sehr beständigen innerkomplexen Salzen des Fe(III) und Cr(III) studiert, um weitere Anhaltspunkte für die Neigung des Al zur Komplexbildung zu erhalten.

Dieses Ziel erschien uns deswegen besonders wichtig, weil vielleicht Anhaltspunkte für die Existenz und Entstehung von komplexen Alumosilicaten erhalten werden konnten, die wegen ihrer Bedeutung für das Mineralreich schon lange den Gegenstand vielfacher Spekulationen gebildet haben, ohne daß es bei der Unlöslichkeit derartiger Verbindungen bisher gelungen war, die Anschauungen experimentell zu stützen.

Es ist nicht die Aufgabe vorliegender Untersuchung, die zahlreichen zum Teil sehr beachtenswerten älteren Theorien hier aufzuführen, und es sei nur auf die letzten Versuche hingewiesen, die Alumosilicate den Anschauungen der Wernerschen Theorie anzugliedern.

Jacob [5]) geht davon aus, daß die Bildung der ozeanischen Steinsalzlager und die magmatische Ausscheidung, also die Eruptivgesteinsbildung, wesensverwandte Prozesse sind. Im ersten Falle handelt es sich um eine relativ stark verdünnte, im anderen dagegen um eine hochkonzentrierte wässerige Lösung [6]), in der hohe Temperatur- und Druckverhältnisse vorherrschen. Konzentration, Temperatur und Druck beeinflussen zwar die chemischen Vorgänge einer Lösung, jedoch nur in gradueller Beziehung. Infolgedessen lassen sich auch die Gesetzmäßigkeiten für die Vorgänge der Dissoziation, Hydratation, Bildung komplexer Ionen u. a. auf die chemischen Prozesse im Magma gut anwenden.

---

5) Z. anorg. Chem. 106, 229 (1919).

6) Das Wasser wurde von Day u. Sherpherd — Bull. Geol. Soc. of A. 24 (1913) 573—606 — in frisch ausgebrochenen Laven nachgewiesen.

In einer solchen konzentrierten wässerigen Lösung — unter den obwaltenden hohen Temperaturen und hohen Drucken, wie es das Magma darstellt — hat man sich sowohl die säurebildenden wie die basenbildenden Bestandteile nicht als Oxyde in der Lösung enthalten, sondern in gelöster Form, wie die einzelnen Ionen einer Elektrolytlösung, nebeneinander vorliegend vorzustellen. Denken wir uns das Kieselsäureanhydrid in 2 Mol Wasser gelöst, so haben wir die Orthokieselsäure vor uns:

$$SiO_2 + 2\,H_2O = Si(OH)_4.$$

Die Orthokieselsäure ist aber infolge der Sechszähligkeit des Siliciums noch in der Lage, weitere 2 Moleküle Wasser zu addieren:

$$Si(OH)_4 + 2\,H_2O = [(H_2O)_2Si(OH)_4].$$

Gemäß der Definition einer Säure, wonach sie die Eigenschaft hat, in wässeriger Lösung OH-Gruppen zu addieren, müßten nun die H-Atome der vier Hydroxylgruppen weitere 4 Mol Wasser für sich in Anspruch nehmen, sodaß das im Magma vorhandene Kieselsäuremolekül folgendermaßen geschrieben werden könnte:

$$[(H_2O)_2Si(OH)_4] + 4\,HOH = [(H_2O)_2Si(OH\,.\,HO)_4]\,H_4.$$

Wir gelangen somit zu einer vierbasischen Kieselsäure, die im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre eine vollständig abgesättigte Hydratationsverbindung darstellt.

Die analogen Verhältnisse liegen auch bei den basenbildenden Bestandteilen, wie Magnesium, Aluminium, Eisen u. a. m. vor. Auch diese Metalle können nur als Hydroxyde im Magma enthalten sein, die ebenfalls wie die Kieselsäure durch Addition von Wasser abgesättigt sind.

Wir haben somit eine Lösung vor uns, deren salzbildende Teile hydratisierte, nach Werner also komplexe Ionen darstellen, die je nach den Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen mehr oder weniger dissoziiert sind. Der Salzbildung steht also nichts im Wege. Wenn es nun möglich wäre, eine so geartete Lösung, ohne ihren Aggregatzustand zu zerstören, aus dem Innern der Vulkane an die Oberfläche zu bringen, so würde es uns offenbar gelingen, aus ihr Körper zu isolieren, deren Konstitution auf die der in Lösung vor-

handenen Ionen zurückzuführen wäre. Diese Möglichkeit ist nicht gegeben. Das hindert uns aber nicht, die bei der magmatischen Ausscheidung sich bildenden Silicate als Substitutionsprodukte derjenigen Körper aufzufassen, die entsprechend den Ionen im Magma, also im Sinne der Wernerschen Theorien, sich hätten bilden können. Finden wir ein Silicat, bei dem z. B. das Verhältnis von Si zu O gleich 1:6 ist, so liegt die Folgerung nahe, daß wir in einem solchen Silicat ein Komplexanion vor uns haben, dessen Konstitution analog dem von uns oben nach Jacob skizzierten Kieselsäureion ist. Dafür, daß bei der Gesteinsbildung wirklich ein solcher Ersatz von H_2O- bzw. OH-Gruppen durch O-Atome stattfindet, spricht auch die Tatsache, daß manche Silicate noch in ihrem Bestand zum Teil OH-Gruppen aufweisen, und entsprechend weniger O-Atome haben.

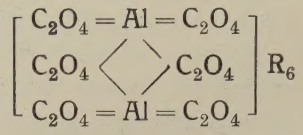
Von diesen Voraussetzungen ausgehend, teilt nun Jacob[7]) die in der Natur vorkommenden Siliciumverbindungen in Silicate und Silicatosalze ein. Als Silicate bezeichnet er Siliciumverbindungen, in denen das Si die Rolle des Zentralatoms spielt: $[SiO_6]R_8$. Die ihm koordinierten Gruppen können sich voneinander unterscheiden; so kann z. B. an Stelle zweier Sauerstoffatome, die 2 Ecken im Oktaeder-Schema besetzen, die koordinativ zweiwertige SiO_4-Gruppe treten: $[Si\begin{matrix}SiO_4\\O_4\end{matrix}]R_8$. Dieser Austausch kann sich vollständig im Sinne folgender Formel $[Si(SiO_4)_3]R_8$ vollziehen. Bei den Silicaten kann also das Si neben seiner Stellung als Z. A. auch die der koordinierenden Gruppen inne haben. Dagegen steht ihm bei den Silicatosalzen nur die Funktion der letzteren zu, während den Elementen Al, Fe, Mg u. a. die Aufgabe der Zentralatome zufällt:

$[Si(SiO_4)_3]Mg_3H_2$	$[Al(SiO_4)_3]Al_2KH_2$
Silicat-Typus (Talk)	Silicatosalz (Muscovit).

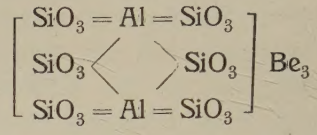
Wahl[8]) erklärt die Bildung von Alumosilicaten, ähnlich wie Jacob, durch Einwirkung von anhydrisierter Kieselsäure auf anhydrisiertes Aluminiumhydroxyd unter Wasserabspaltung, wobei die verschiedenen Alumokieselsäureanionen entstehen. Seine Auffassung über die Konstitution derselben weicht jedoch von der Jacobs ab,

7) Helv. Chim. Act. 3, 669 (1920).
8) Z. f. Kristallographie 66, 33, 173 (1927).

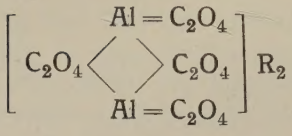
indem er sie als mehrkernige Komplexverbindungen formuliert, in denen 4-zählige und 6-zählige Al-Atome durch Oxo- bzw. Silicato-Gruppen in Brückenstellung miteinander verbunden sind. Wahl geht davon aus, daß die Alumosilicate analog den Alumooxalaten konstituiert sein müssen, und so leitet er auch ihre Konstitution von derjenigen ab, die er den Oxalaten zuschreibt:



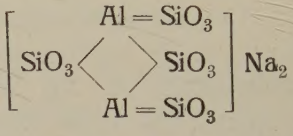
Alkali-Al-trioxalat



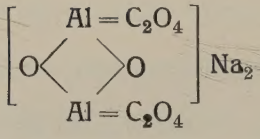
Beryll

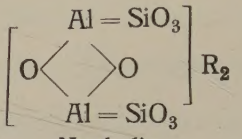


Alkali-Al-Dioxalat



Leuzit





Nephelin.

Diese hier entwickelten Anschauungen entsprechen, wie die oben für die Alumooxalate und Brenzcatechinate wiedergegebenen, der Wernerschen Koordinationslehre und zeigen infolgedessen zahlreiche Analogien. Ihre experimentelle Bestätigung war aber bisher, wie schon oben erwähnt, nicht möglich, da es sich um unlösliche Hochtemperaturprodukte handelte.

Bei der Untersuchung von sogenannten Bleicherden haben sich nun eine Reihe von Beobachtungen ergeben, die es möglich erscheinen lassen, daß bei ähnlichen Fällungen die scheinbar amorphen Niederschläge doch als charakterisierte Verbindungen einer komplexen Alumokieselsäure anzusprechen sind.

Die sogenannten Bleicherden, natürliche Tone, die bisweilen nach Behandlung mit schwachen Mineralsäuren als Adsorptions-

mittel zur Entfärbung von Fetten und Oelen in großer Menge verwendet werden, hatte man bisher als Magnesiumaluminiumsilicate betrachtet. Die Untersuchungen von Jacobi [9]) und Silbermann [10]), sowie gleichzeitige Untersuchungen von Nekritsch [11]) haben aber gezeigt, daß Magnesiumsilicate nicht vorliegen, und daß es sich im wesentlichen um Alumosilicate handelt, bei denen das Verhältnis $Al : SiO_2 = 1 : 6$ (nach Nekritsch 1 : 7) ist, wie es nach der Koordinationslehre zu erwarten wäre.

Silbermann gelang es, auf synthetischem Wege einen Niederschlag zu erhalten, der dieselben Eigenschaften wie die natürlichen Bleicherden in Bezug auf die Adsorptionswirkung besaß, sich dadurch als individuell kennzeichnete und dessen Zusammensetzung ebenfalls sehr angenähert einer vollständig gesättigten Alumokieselsäure mit dem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 12$ entsprach.

Diese Beobachtungen gaben die Veranlassung, in folgendem im Anschluß an die Untersuchung der zuerst erwähnten innerkomplexen Aluminiumoxalate und -brenzcatechinate die Umsetzung von Wasserglaslösungen mit Aluminiumsalzlösungen physikalisch-chemisch zu verfolgen, um zu ergründen, ob hier tatsächlich die Bildung komplexer Alumosilicate (Alumokieselsäureanionen) irgendwie wahrscheinlich gemacht werden könnte.

---

9) Jacobi: „Zur Kenntnis der Bleicherden". Diss. Berlin 1927.

10) Silbermann: „Versuche zur Gewinnung synthetischer Erden". Dissertation Berlin 1930.

11) Ukrainische chem. Ztschr. II. Techn. Teil S. 155.

Experimenteller Teil.

I. Zur Kenntnis der Aluminiumoxalate.

Aluminiumoxalate sind schon lange Zeit bekannt. Bussy [1]), Heece [2]), Souchay und Lenssen [3]), Collin [4]), Kehrmann und Pickersgill [5]) haben bereits die Einwirkung von Aluminiumhydroxyd auf Oxalsäure beobachtet und einige charakteristische Salze dargestellt. Systematisch untersucht wurden sie jedoch zum ersten Male von A. Rosenheim und seinen Schülern [6]).

Rosenheim [7]) führte Untersuchungen über die Ueberführungszahlen dieser Salze aus. Leitfähigkeiten wurden von Burrow und Walker [8]) bestimmt, während Löwenstein [9]) die Dampfspannung der kristallwasserhaltigen Salze untersuchte. Kristallographische Messungen an den Salzen und die Darstellung einer Reihe von isomorphen Mischkristallen führte Wyruboff [10]) aus, und in neuerer Zeit hat Knaggs [11]) einige Kristallmessungen veröffentlicht.

Rosenheim erhielt nun durch Einwirkung von sauren Alkalioxalaten auf Aluminiumhydroxyd, wie bereits in der Einleitung erwähnt, vier Reihen von Salzen, nämlich:

I. Trioxalate: $R_3[Al(C_2O_4)_3]$ aq.,
II. Dioxalate: $R[Al(C_2O_4)_2]$ aq.,

---

1) Ann. 29, 312 (1839).
2) C. r. XXI, 1116 (1845).
3) Ann. 102, 103, 105.
4) Ber. 3, 315 (1870).
5) Z. anorg. Ch. IV, 143 (1893).
6) Z. anorg. Chem. XI, 175 (1896).
7) Z. anorg. Chem. XI, 225 (1896); XX, 281 (1899).
8) J. chem. Soc. 123, 2738 (1923).
9) Z. anorg. Chem. 63, 121 (1909).
10) Chem. Ztrbl. II, 839 (1900).
11) J. chem. Soc. 121, 2069 (1922).

III. Hydroxo-dioxalate: $R_2[Al\begin{matrix}OH\\(C_2O_4)_2\end{matrix}]$ aq. und schließlich

IV. Pentaoxalate: $R_5[Al_2\begin{matrix}OH\\(C_2O_4)_5\end{matrix}]$ aq.

Diese Salze entsprechen mit Ausnahme der Penta-Reihe den Cr(III)- und Fe(III)-Oxalaten. Den damaligen Anschauungen entsprechend formulierte Rosenheim diese Salze als Doppelsalze. Man kann sie natürlich auch den Anschauungen Werners entsprechend formulieren, wie dies bei den analogen Verbindungen des Cr(III) und Fe(III) gesehen ist. So ist es auch in den letzten Jahren (1927) Wahl [12]) gelungen, das 3-Oxalato-Ammonium-Aluminat $(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]$ in seine optisch-aktiven Isomeren zu spalten, sodaß die Gültigkeit des Oktaeder-Modells für die Konfiguration von 6-zähligen Al-Verbindungen dadurch bewiesen ist. Nun sind aber bei diesen Verbindungen noch einige Fragen vom Standpunkte der modernen Anschauung ungeklärt. Die Reihe der einbasischen Dioxalate müßte den analogen Cr(III)-Salzen, den sogenannten roten 2-Oxalato-2-Aquo-Chromiaten entsprechend im Mol 2 H_2O konstitutiv gebunden enthalten. Dann war noch die Frage zu klären, ob die basischen Hydroxooxalate den entsprechenden rot- bis dunkelbraunen 1-Hydroxo-1-Aquo-2-Oxalato-Chromiaten analog sind. Ferner war die Existenz der Pentaoxalate zweifelhaft, da die analoge Reihe bei dem Cr(III) und Fe(III), die beide noch in den oxalsauren Komplexverbindungen in der Regel viel stärker komplex gebunden sind als das Al, nicht existiert und auch bei den übrigen komplexen Oxalaten nicht vorkommt. Endlich galt es, eine Untersuchung darüber anzustellen, ob neben diesen Oxalatreihen des Aluminiums sich auch die anderen Oxalato-Reihen darstellen lassen, die Werner [13]) beim Cr(III) entdeckt und eingehend untersucht hat.

A. 3-Oxalato-Aluminate.

Zur Darstellung des Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalzes dieser Reihe versetzt man eine ca. 20%ige siedende Lösung eines Kalium-, Natrium- bzw. Ammoniumbioxalates unter Einleiten von

12) Ber. 60, 399 (1927).
13) Ann. Chem. 406, 261—331 (1914).

Wasserdampf mit frisch gefälltem und in Wasser aufgeschlämmten Aluminiumhydroxyd [14]), bis es bei anhaltendem Kochen nicht mehr in Lösung geht. Die heiße Lösung wird dann schnell durch ein Faltenfilter von überschüssigem Hydroxyd abfiltriert und das klare Filtrat bis zur Bildung einer Kristallhaut auf dem Wasserbad eingeengt. Beim Erkalten der Lösung schieden sich farblose, große, sehr charakteristische Prismen mit gut ausgebildeten Endflächen aus, die sich aus heißem Wasser gut umkristallisieren ließen. Sie sind in kaltem Wasser gut und in heißem sehr leicht löslich. Ihre Lösung reagiert gegen Lackmus und Phenolphtalein neutral. In Löslichkeit und Kristallform stimmten die drei dargestellten Alkalisalze ziemlich überein. Aus ihrer sauren, heißen Lösung konnte das Aluminium nur teilweise mit Ammoniak gefällt werden. Erdalkalisalze mit Ausnahme von $CaCl_2$ erzeugten in der neutralen Lösung Fällung von Erdalkalioxalat. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, auf Fließpapier an der Luft getrocknet und analysiert.

Die Analysen [15]) dieser Salze führten zu folgenden Werten:

Kaliumsalz:

Al_2O_3: 11,14, 11,32%; K_2O: 31,20, 31,44%; C_2O_3: 47,40, 47,52%.

$K_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 2{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	11,26%	11,14; 11,32%
K_2O:	31,13%	31,20; 31,44%
C_2O_3:	47,68%	47,40; 47,52%
H_2O:	11,93%	11,99%

14) Das $Al(OH)_3$ wurde durch Einleiten von CO_2 in eine stark verdünnte Lösung eines technischen Aluminats gefällt, und durch mehrfaches Dekantieren rein erhalten.

15) Zur Analyse des K- u. Na-Salzes wurden gewogene Mengen im Pt.-Tiegel bis zur Zersetzung der Oxalsäure versichtig geglüht, der Rückstand mit verd. HCl aufgenommen, und die Tonerde mit Ammoniak gefällt. Das Alkali wurde im Filtrat als Sulfat bestimmt. Beim NH_4-Salz wurde die Tonerde durch einfaches Verglühen bestimmt. Kohle, die dabei zuweilen auftrat, wurde mit konz. HNO_3 oxydiert. NH_3 wurde durch Dest. mit NaOH von einem gemessenen Volumen n/10 H_2SO_4 absorbiert und durch Zurücktitrieren mit n/10 NaOH bestimmt. Die Oxalsäure wurde wie üblich mit n/10 $KMnO_4$ titriert.

Dieser Befund stimmt mit den von A. Rosenheim gemachten Angaben genau überein.

Natriumsalz:

Al_2O_3: 11,24, 11,31%; Na_2O: 20,92, 21,14%; C_2O_3: 47,58, 47,65%.

$Na_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	11,33%	11,24; 11,31%
Na_2O:	20,65%	20,92; 21,14%
C_2O_3:	48,00%	47,58; 47,65%
H_2O:	20,02%	20,09%

Nach Rosenheim soll das Salz nur 4,75 Mol Wasser enthalten.

Ammoniumsalz:

Al_2O_3: 13,32, 13,10%; $(NH_4)_2O$: 19,72, 19,74%; C_2O_3: 55,34, 55,00%.

$(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3] \cdot 2{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	13,08%	13,32; 13,10%
$(NH_4)_2O$:	20,00%	19,72; 19,74%
C_2O_3:	55,39%	55,34; 55,00%
H_2O:	11,53%	11,89%

Nach Rosenheim soll das Salz 2,75 Mol Wasser enthalten.

Wie also die aus den Analysenwerten sich ergebenden Formeln zeigen, haben die drei Alkalisalze die gleiche Zusammensetzung. Die nähere Verwandtschaft zwischen Kalium- und Ammoniumsalzen kommt auch bei dieser Reihe in ihrem Wassergehalt zum Ausdruck. Das Verhalten ihrer Lösung gegen Erdalkalien, die nicht quantitative Fällung der Tonerde durch Ammoniak, Leitfähigkeitsmessungen, die zwar infolge der hierbei eintretenden Zersetzung nicht exakt sein konnten, ferner die von Wahl nachgewiesene Spaltbarkeit des 3-Oxalato-Ammonium-Aluminats in optisch-aktive Isomere sprechen ganz eindeutig dafür, daß diese Reihe ein völliges Analogon zu der entsprechenden Reihe der Fe(III)- und Cr(III)-Oxalate darstellt.

Es sei nur noch erwähnt, daß die Aluminiumoxalate, obwohl sie mit ihren analogen Cr(III)- und Fe(III)-Oxalaten isomorph sind, in ihrem Kristallwassergehalt von diesen abweichen. So sind die K- und NH_4-Oxalate mit je 3 Mol H_2O pro Mol Salz beschrieben,

die entsprechenden Aluminiumsalze dagegen mit je 2,5 Mol H_2O; das Natriumoxalat des Al hat 5 Mol H_2O, während das entsprechende Cr-Salz in der Literatur mit 4,5 Mol H_2O angegeben ist.

Ueber die Beständigkeit des 3-Oxalato-Al-Komplexions geben einige von Rosenheim und Platsch [16]) ausgeführte Umsetzungen Aufschluß. Sie zeigen, daß wohl bei vorsichtigem Zusatz von $BaCl_2$ und $SrCl_2$ zu den Lösungen der 3-Oxalato-Aluminate wohl charakterisierte Körper mit intakt gebliebenem Komplexanion erhalten werden können, und daß dabei nur ein teilweiser Austausch der Kationen stattfindet, dagegen tritt beim Versetzen dieser Lösungen mit $CaCl_2$ Zersetzung und Ausscheidung von Calciumoxalat ein. Die gleichen Verhältnisse liegen auch bei der Umsetzung von 3-Oxalato-Chromiaten mit Lösungen von Erdalkalien vor. Wenn beim Cr(III) auch das Ca-Salz sich darstellen läßt, so ist doch die Bildung der Alkali-Erdalkali-3-Oxalato-Salze bevorzugt.

B. 2-Oxalato-Aluminate.

Sättigt man eine siedende Lösung von Oxalsäure mit in Wasser suspendiertem Aluminiumhydroxyd, filtriert von dem überschüssigen Hydroxyd ab und versetzt die klare Lösung mit soviel neutralem Alkalioxalat, daß auf je 3 C_2O_3 1 Mol von neutralem Oxalat kommt, so erhält man nach weitgehendem Einengen auf dem Wasserbade eine wasserklare sirupöse Lösung, die erst nach langem Stehen und Reiben mit einem Glasstab zu einer kristallinen, weißen Masse erstarrt. Unter dem Mikroskop sind durchsichtige kurze Stäbchen zu erkennen. Die erstarrte Masse, der noch Mutterlauge anhaftet, wird von ihr am zweckmäßigsten durch Zentrifugieren befreit. Nach dieser Methode ließ sich das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz einwandfrei darstellen. Sie sind aus heißem Wasser gut umkristallisierbar. Aus ihren Lösungen kann das Aluminium ebenso wie bei den 3-Oxalato-Salzen nur teilweise mit Ammoniak gefällt werden. Ihr Verhalten gegen Erdalkalisalze, auf das noch weiter unten zurückzukommen sein wird, spricht eindeutig für den komplexen Charakter dieser Verbindung.

16) Z. anorg. Chem. 11, 3 (1899).

Ihre Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

Kaliumsalz:

Al_2O_3: 15,57, 15,50%; K_2O: 14,57, 14,35%; C_2O_3: 44,48, 44,64%.

$K[Al(C_2O_4)_2] \cdot 4{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	15,79%	15,57; 15,50%
K_2O:	14,55%	14,57; 14,35%
C_2O_3:	44,59%	44,48; 44,64%
H_2O:	25,07%	25,27%

Das hier gefundene Molekularverhältnis stimmt bis auf den Wassergehalt mit dem von A. Rosenheim[17]) gefundenen überein. Der Wassergehalt ist hier um 1,5 Mol — auf Al_2O_3 gerechnet — höher gefunden worden. Entsprechend weichen auch, in Prozente gerechnet, die anderen Werte von denen Rosenheims etwas ab.

Ammoniumsalz:

Al_2O_3: 16,85, 16,47%; C_2O_3: 46,60, 46,62%; $(NH_4)_2O$: 8,32, 8,60%.

$NH_4[Al(C_2O_4)_2] \cdot 5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	16,40%	16,85; 16,47%
$(NH_4)_2O$:	8,36%	8,32; 8,60%
C_2O_3:	46,30%	46,60; 46,62%
H_2O:	28,94%	28,27%

Dieses Salz enthält die doppelte Menge Wasser als es nach A. Rosenheim enthalten sollte.

Natriumsalz:

Al_2O_3: 15,77, 15,95%; Na_2O: 9,65, 9,47% C_2O_3: 45,30, 45,07%.

$Na[Al(C_2O_4)_2] \cdot 5\,H_2O$.

	Berechnet:		Gefunden:
	für 10 H_2O	für 10,5 H_2O	
Al_2O_3:	16,14%	15,92%	15,77; 15,95%
Na_2O:	9,81%	9,67%	9,65; 9,47%
C_2O_3:	45,57%	44,92%	45,30; 45,07%
H_2O:	28,48%	29,48%	29,40%

17) Z. anorg. Chem. XI, 193 (1896).

Die Bildung der 2-Oxalato-Alkali-Aluminate können wir uns folgendermaßen vorstellen: Nach Rosenheim [18]) entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumhydroxyd auf Oxalsäure in Lösung ein Produkt von der Zusammensetzung $Al_2O_3 : C_2O_3 = 1 : 3$. Dieses Produkt kann unter normalen Bedingungen nicht in fester Form isoliert werden. Die Analyse konnte deswegen nur mit einem Teil seiner Lösung vorgenommen werden. Umsetzungen von $BaCl_2$ mit dieser Lösung, wie auch andere Reaktionen, sprechen sehr dafür, daß in dieser Lösung das Komplexion der Alumotrioxalsäure vorliegt: $[Al(C_2O_4)_3]'''$. In welcher Form das zweite Aluminiumatom in dieser Lösung enthalten ist, konnte nicht entschieden werden. Es kann entweder als Sol $Al(OH)_3$ in Lösung gegangen sein, oder aber es kann die Rolle eines Kations beim Komplexanion $[Al(C_2O_4)_3]'''$ spielen: $Al[Al(C_2O_4)_3]$. — Eine ähnliche Ansicht vertritt Weinland [19]) in Bezug auf das Produkt, das durch Einwirkung von $Fe(OH)_3$ auf Oxalsäure entsteht und auch nicht in fester Form gewonnen werden konnte. Er sagt: „... Die Lösung enthält hiernach ein Ferri-Oxalsäureanion, und es ist wahrscheinlich, daß in ihr das Ferrisalz einer der beiden Ferrioxalsäuren vorhanden ist:

$$[Fe(C_2O_4)_3]Fe^{III} \text{ oder } [Fe(C_2O_4)_2]_3Fe^{III}."$$

Danach wäre die Bildung der 2-Oxalato-Aluminate nach den beiden folgenden Schemata möglich:

$$Al(OH)_3 + [Al(C_2O_4)_3]''' + R_2C_2O_4 = 2R[Al(C_2O_4)_2]\,aq.$$
$$\text{oder } Al[Al(C_2O_4)_3] + R_2C_2O_4 = 2R[Al(C_2O_4)_2]\,aq.$$

Wir haben die bisher beschriebenen Salze auf Grund ihrer Eigenschaften als Komplexsalze betrachtet und für sie die aus ihrer Zusammensetzung sich ergebende Komplexsalzformel aufgestellt. Sowohl bei den 3- wie auch bei den 2-Oxalatosalzen spielt das Al die Rolle eines Z. A.; bei der ersten Reihe ist es — im Sinne der räumlichen Konfiguration — von 3 Oxalato-Resten (C_2O_4) umgeben, während es bei der Reihe der 2-Oxalatosalze nur von 2 Oxalato-Gruppen umgeben ist. Wie Werner vielfach nachgewiesen hat, ist der Oxalato-Rest in den Komplexverbindungen koordinativ

18) Z. anorg. Chem. XI, 179 (1896).
19) Z. anorg. Chem. 92, 99 (1915).

zweiwertig, besetzt also in den räumlich gedachten Modellen 2 Koordinationsstellen. Danach besetzen die in den 3-Oxalatosalzen das Al umgebenden Oxalato-Gruppen 6 Koordinationsstellen. In diesen kommt dem Al 6-Zähligkeit zu, was auch durch den Befund von Wahl eindeutig bestätigt wird. Es entsteht nun die Frage nach der Größe der Koordinationszahl bei den 2-Oxalatosalzen. Die zwei Oxalato-Gruppen können nur 4 Stellen besetzen. Das würde für die 4-Zähligkeit des Al in dieser Reihe sprechen. Nach Werner hat das Cr(III) in den entsprechenden Salzen die Koordinationszahl 6, und zwar werden die restlichen 2 Stellen im Oktaeder-Modell von 2 Molen konstitutiv gebundenem Wasser besetzt. Es lag also die Frage sehr nahe, ob auch die 2-Oxalato-Aluminate konstitutiv gebundenes Wasser enthalten. Diese Frage konnte, wie die unten beschriebenen Konstitutionswasserbestimmungen zeigen, in positivem Sinne entschieden werden.

Konstitutionswasserbestimmungen.

Da die zu entwässernden Salze bei höherer Temperatur zersetzlich sind, konnten die Bestimmungen nur unter Anwendung von Wasser als Heizflüssigkeit, also bei 100°, ausgeführt werden. Beim Ammoniumsalz konnte nicht einmal diese Temperatur angewandt werden, da bereits bei Anwendung von Alkohol als Heizflüssigkeit erhebliche Mengen Ammoniak entwichen.

Die Entwässerungsbestimmungen wurden isobar ausgeführt, und zwar wurde zunächst der Wasserverlust im Schwefelsäure-Vakuumexsiccator bestimmt.

Entwässerung über H_2SO_4 konz. im Vakuum-Exsiccator.

Kaliumsalz:

Gef.: 1,49, 1,41% H_2O; im Mittel 1,45% = 0,52 Mol H_2O [20]).

Natriumsalz:

Gef.: 1,19, 1,18% H_2O; im Mittel 1,19% = 0,42 Mol H_2O [21]).

Ammoniumsalz:

Gef.: 5,12, 5,22% H_2O; im Mittel 5,17% = 1,77 Mol H_2O [22]).

---

20) Die Berechnungen beziehen sich auf Al_2O_3:
Das K-Salz enthält 9,0 Mol H_2O = 25,07 % H_2O; 1 Mol = 2,78 %.

21) Das Na-Salz enthält 10,5 Mol H_2O = 29,48 % H_2O; 1 Mol = 2,81 %.

22) Das NH_4-Salz enth. 10,0 Mol H_2O = 28,94 % H_2O; 1 Mol = 2,89 %.

Wie diese Wasserverlustbestimmungen zeigen, verlieren die Salze über H_2SO_4 konz. ziemlich wenig Wasser; wenn auch das Ammoniumsalz erheblich mehr Wasser abgibt, als das Kalium- und Natriumsalz, so erreicht doch auch sein Wasserverlust nicht einmal $^1/_5$ seines Gesamtwassergehaltes.

Die weiteren Entwässerungsbestimmungen wurden in Entwässerungsapparaten vorgenommen. Die zu entwässernde Substanz wird in ein Schiffchen eingewogen, das in eine einseitig zugeschmolzene, dünnwandige Glasröhre getan wird. Diese hängt derartig in einem Kolben, daß sie der Dampf der darin zum Sieden erhitzten Flüssigkeit rings umspült. Das Schiffchen wird dann in einem mäßigen CO_2Strom bis zur jeweiligen Gewichtskonstanz erhitzt.

Entwässerung bei 76° (Alkohol als Heizflüssigkeit).

Kaliumsalz:

Gef.: 3,68, 3,77% H_2O; im Mittel 3,72% = 1,34 Mol H_2O.

Natriumsalz:

Gef.: 17,77, 17,43% H_2O; im Mittel 17,60% = 6,26 Mol H_2O.

Entwässerung bei 100° (Wasser als Heizflüssigkeit).

Kaliumsalz:

Gef.: 13,56, 13,84% H_2O; im Mittel 13,70% = 4,92 Mol H_2O.

Natriumsalz:

Gef.: 20,26, 19,72% H_2O; im Mittel 19,99% = 6,73 Mol H_2O [23]).

Die weitere Entwässerung des Ammoniumsalzes konnte, wie schon oben erwähnt, wegen seiner Zersetzlichkeit nicht vorgenommen werden. Was die Entwässerung des Kalium- und Natriumsalzes betrifft, so ist es auffallend, daß das Natriumsalz den größten Teil seines Wassers bereits bei 76° abgibt. Dafür wird jedoch seine weitere Wasserabgabe bei 100° nicht wesentlich gesteigert. Jedenfalls ergeben die erhaltenen Werte der Konstitutionswasserbestimmungen ganz eindeutig, daß die 2-Oxalato-Aluminate bei 100° noch je 2 Mol Wasser — auf 1 Al berechnet — konstitutiv gebunden enthalten, die, ohne die Struktur der Salze anzugreifen, nicht ent-

---

23) Das Na-Salz scheint etwas Wasser angezogen zu haben, wie geringere Oxalsäure-Werte desselben, vor seiner Entwässerung bestimmt, zeigen. Nach diesen berechnet sich der Wassergehalt auf 29,72 %.

fernt werden können. Daraus ergibt sich auch bei dieser Reihe die vollkommene Analogie zu den 2-Aquo-2-Oxalato-Chromiaten. Das Al tritt also auch hier als 6-zähliges Z. A. auf.

* * *

Wie schon oben erwähnt, kann man aus den Alkalisalzen der 3-Oxalato-Reihe durch doppelte Umsetzung mit Erdalkalichloriden — außer $CaCl_2$ — Doppelsalze der Alkali-Erdalkali-Oxalato-Aluminate gewinnen. Diese Tatsache spricht für die große Beständigkeit des 3-Oxalato-Aluminiumanions. Es war nun von Interesse festzustellen, welche Beständigkeit das Komplexanion der Salze der 2-Oxalato-Reihe aufweist.

Bei den entsprechenden Cr(III)-Verbindungen gelingt es, die meisten Umsetzungen durchzuführen. So sind alle Erdalkali- wie auch Blei- und Silbersalze des Cr(III) der ersten und zweiten Reihe der bisher besprochenen Verbindungen darstellbar. Bei den 2-Aquo-2-Oxalato-Aluminaten $R[Al\begin{matrix}(H_2O)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}]aq.$ liegen andere Verhältnisse vor. Gibt man zu ihren Lösungen berechnete Mengen von $BaCl_2$ und $SrCl_2$ (1 Mol Erdalkalisalz auf 2 Mole 2-Oxalato-Salz), so kann man wohl bei vorsichtigem, tropfenweisen Zusatz in der Kälte die Fällung von Erdalkalioxalaten vermeiden[24]) und nach einigem Stehen und Reiben mit dem Glasstab die Ausscheidung verfilzter Nadeln beobachten. Wie die Analysen der bei dieser Umsetzung gewonnenen Körper zeigen, handelt es sich kaum um reine Produkte. Aller Wahrscheinlichkeit nach tritt hierbei teilweise Zersetzung unter Bildung von Erdalkalioxalat ein.

Durch Umsetzung mit $CaCl_2$ tritt sofort Zersetzung ein. Man sieht hierin sehr deutlich die Verschiedenheit in der Komplexbeständigkeit zwischen den sonst analogen 2-Aquo-2-Oxalato-Reihen des Cr(III) und Al. Bei dieser Reihe der Cr(III)-Verbindungen lassen

24) In der Hitze tritt sofort Zersetzung und Ausscheidung von Erdalkalioxalat ein. Diese Tatsache erklärt sich durch das Vorwärtsschreiten der partiellen Dissoziation des Al-Komplexanions, wodurch das Löslichkeitsprodukt des Erdalkalioxalats überschritten wird: $2[Al(C_2O_4)_2]^- \rightleftarrows [Al_2(C_2O_4)_3] + (C_2O_4)''$. Beim Zusatz von Erdalkalisalz verschwinden die (C_2O_4)-Ionen, da sie mit den Metallionen ein unlösliches Produkt bilden. Durch ihre andauernde Nachbildung werden allmählich die Stoffe auf der rechten Seite der Gleichung völlig aufgebraucht.

sich ebenso wie bei der 3-Oxalato-Reihe die oben beschriebenen Umsetzungen einwandfrei durchführen. Das 2-Oxalato-Komplexion des Cr(III) scheint so wenig dissoziiert zu sein, daß seine abdissoziierten C_2O_4-Ionen nicht einmal ausreichen, um das Löslichkeitsprodukt des CaC_2O_4 zu überschreiten. Bei dem entsprechenden Aluminiumanion geht die partielle Dissoziation so weit, daß bereits $SrCl_2$ und zum Teil auch schon $BaCl_2$ seine Zerstörung verursacht.

C. Alkali-Aluminiumhydroxo-Oxalate.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die siedende Lösung eines sauren Alkalioxalats mit frischem in Wasser aufgeschlämmten Aluminiumhydroxyd, das im Ueberschuß zugesetzt werden muß, abgesättigt. Die heiße Lösung wird durch einen Heißwassertrichter schnell filtriert. Das klare Filtrat wird auf freier Flamme schwach gekocht und dabei tropfenweise unter dauerndem Rühren mit soviel Alkalihydroxyd versetzt, daß auf 5 C_2O_3 1 Mol Alkali kommt. — Es muß peinlichst dafür gesorgt werden, daß das Hydroxyd nicht in großen Mengen zugesetzt wird, sonst läßt es sich nicht vermeiden, daß Tonerde ausfällt. — Nach einigem Eindampfen erkennt man schon beim Rühren mit dem Glasstab eine mikrokristallinische Abscheidung. Unter dem Mikroskop prismatisch ausgebildete Blättchen. Unter diesen Bedingungen gelingt es, die Hydroxoverbindungen des Kaliums und des Natriums darzustellen. Versuche, auch das NH_4-Salz zu gewinnen, verliefen negativ, da beim Einengen NH_3 entwich; die erhaltenen Werte entsprachen mehr dem oben beschriebenen Ammonium-Aluminium-di-oxalat. Die Lösung dieser Salze reagiert schwach alkalisch.

Die Analysen des Kalium- und Natriumsalzes führten zu folgenden Werten:

Kaliumsalz:

K_2O: 29,37, 29,66%; Al_2O_3: 15,94, 15,71%; C_2O_3: 44,95, 44,55%.

$$K_2\left[\begin{matrix}OH\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right] . 0{,}75\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	15,92%	15,94; 15,71%
K_2O:	29,33%	29,37; 29,66%
C_2O_3:	44,93%	44,95; 44,55%
H_2O:	9,83%	9,72%

Natriumsalz:

Al_2O_3: 16,65, 16,26%; C_2O_3: 47,32, 47,03%; Na_2O: 20,51, 21,00%.

$$Na_2[Al\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\OH\end{matrix}] . 1{,}75\, H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	16,63%	16,65, 16,26%
Na_2O:	20,22%	20,51; 21,00%
C_2O_3:	46,98%	47,03; 47,32%
H_2O:	16,14%	15,63%

Die Verbindungen der entsprechenden Hydroxoreihe des Cr(III) wird als 1-Hydroxo-1-Aquo-2-Oxalato-Chromiat bezeichnet. Das Komplexion dieser Reihe unterscheidet sich von dem der 2-Aquo-2-Oxalato-Reihe nur dadurch, daß an Stelle der zweiten konstitutiv gebundenen Wassermolekel eine OH-Gruppe getreten ist. Sollten nun die Hydroxo-2-Oxalato-Aluminate diesen Chromiaten analog sein, so dürfte auch bei ihnen der Austausch zwischen einer H_2O-Gruppe und einer OH-Gruppe sich vollzogen haben. Der experimentelle Beweis für diese Annahme konnte wiederum durch Konstitutionswasserbestimmung geführt werden.

Mit dem Natriumsalz konnten keine Entwässerungsversuche vorgenommen werden, weil es sehr schnell verwitterte. Dagegen wurde das Kaliumsalz sowohl im Schwefelsäure-Exsiccator wie bei 76° und 100° entwässert. Es zeigte sich, daß das Salz trotz längerer Behandlung unter den erwähnten Bedingungen gar keinen Wasserverlust erlitten hatte. Daraus ergibt sich, daß das ganze Wasser sehr fest im Molekül gebunden ist, also als Konstitutionswasser anzusprechen ist.

Das Salz $K_2[Al\begin{matrix}OH\\(C_2O_4)_2\end{matrix}] . 0{,}75\, H_2O$ muß nach dem Ergebnis des Entwässerungsversuches folgendermaßen formuliert werden:

$$K_2[Al\begin{matrix}H_2O\\OH\end{matrix}(C_2O_4)_2] .$$

1-Hydroxo-1-Aquo-2-Oxalato-Kalium-Aluminat.

Das entsprechende Salz beim Cr(III) ist von Werner mit einem Mol Kristallwasser beschrieben worden.

Durch die obigen Untersuchungen ist erwiesen worden, daß neben den 3-Oxalato-Verbindungen des Aluminiums entsprechend

den älteren Angaben die beiden wohl charakterisierten Reihen existieren, die nach den Konstitutionswasserbestimmungen zu bezeichnen sind als die einbasischen 2-Aquo-2-Oxalato-Aluminate und die zweibasischen 1-Aquo-1-Hydroxo-2-Oxalato-Aluminate.

Diese beiden Verbindungsreihen entsprechen vollständig den analogen Cr(III)-Verbindungen; sie unterscheiden sich von denselben aber durch eine schwächere Komplexität des Anions, die im Vergleich mit den Cr(III)-Verbindungen schon bei den 2-Aquo-2-Oxalato-Salzen dadurch hervortritt, daß bei der Umsetzung mit Erdalkalisalzlösungen nicht die reinen Erdalkalisalze des komplexen Anions, sondern Gemische derselben mit einfachen Erdalkalioxalaten ausfallen.

Das Aluminium hat in allen diesen Reihen, wie durch die Konstitutionswasserbestimmungen erwiesen wurde, die Koordinationszahl 6, und demgemäß wäre zu erwarten, daß bei den 2-Aquo-2-Oxalato- und ebenso bei den 1-Hydroxo-1-Aquo-2-Oxalato-Reihen analog den entsprechenden Reihen des Cr(III) stereoisomere Reihen existieren. Die Auffindung solcher Reihen bei den Cr(III)-Verbindungen war ermöglicht worden durch die verschiedene Färbung der komplexen Anionen; da diese jedoch bei den betreffenden Al-Verbindungen wegfällt — da sie alle weiß sind — und sie sich außerdem durch sehr leichte Löslichkeit auszeichnen, so war ein solcher Nachweis nicht zu erbringen, zumal es von vornherein wahrscheinlich war, daß bei der viel geringeren Komplexität der Al-Verbindungen nur die beständigeren Transisomeren zu fassen sein würden.

Wie schon erwähnt, zeigt sich die geringere Beständigkeit der Al-Oxalato-Komplexe schon darin, daß die 1-Hydroxo-1-Aquo-2-Oxalato-Salze beim Umkristallisieren aus reinem Wasser unter Abscheidung von Tonerde sich zersetzen. Es blieben daher Versuche, stärker basische Verbindungen durch gesteigerten Zusatz von Alkalihydroxyd zu erhalten, wie sie Werner [25]) beim Cr(III), entsprechend der folgenden Formel $R_3[Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(C_2O_4)_2\end{matrix}]$, als dreibasische 2-Hydroxo-2-Oxalato-Chromiate erhielt, erfolglos, da dabei ebenfalls vollständige Zersetzung unter Abscheidung von $Al(OH)_3$ eintrat.

Dagegen erschien es nicht ausgeschlossen, wieder analog wie beim Cr(III), stärker saure Anionen durch Substitution der Hydroxo-

25) Ann. 406, 261.

Gruppen durch Acetatreste darzustellen, wie es Werner durch Auffindung der 1-Aquo-1-Acetato-2-Oxalato-Reihe gelang.

Es gelang jedoch bisher nicht, analoge Verbindungen zu erhalten.

II. Zur Kenntnis der Aluminiumbrenzcatechinate.

Das Brenzcatechin ist ein ausgeprägt komplexbildendes Radikal, und deshalb ist auch die Zahl der Komplexverbindungen, in denen es sowohl als Bestandteil eines komplexen Anions und auch als Kation vorkommt, sehr groß. Schon im Jahre 1909 sprach Adolf von Bayer [26]) die Ansicht aus, daß den Phenol-Eisenchloridfärbungen komplexe Salze zugrunde lägen, ähnlich wie dies bei den Eisenchloridreaktionen der Essigsäure [27]) der Fall ist. Der systematische Versuch jedoch festzustellen, in welchem Maße die dreiwertigen Elemente Fe, Cr und Al eine koordinative Bindung des Brenzcatechins zulassen, wurde erst von Weinland und seinen Mitarbeitern unternommen.

Weinland und Binder [28]) gelang es zum ersten Mal, das Wesen der erwähnten und lange Zeit bekannten Phenol-Eisenchloridfärbungen aufzuklären, indem sie nämlich aus Brenzcatechinchloridlösungen durch Zusatz von überschüssigem Alkalihydroxyd wohl charakterisierte, kristallinische Körper isolierten, die sich als die einzigen Träger der gefärbten Lösungen herausstellten.

Sie erhielten nun bei Anwendung wechselnder Mengen von Alkalihydroxyd, Ferrisalz und Brenzcatechin zwei Reihen von Komplexsalzen, nämlich: I. $R_3[Fe(C_6H_4O_2)_3]$ und II. $R[Fe(C_6H_4O_2)_2]$. — Weinland bezeichnet die Salze der ersten Reihe als Salze der Tribrenzcatechinferrisäure und die der zweiten Reihe als solche der Dibrenzcatechinferrisäure. — In beiden tritt das Eisen dreiwertig auf. Neben diesen beiden Reihen — von der zweiten Reihe konnten sie sogar die freie Säure $H[Fe(C_6H_4O_2)_2]$ als schwarzes Pulver kleinkristalliner Aggregate isolieren — beobachteten sie auch bei einiger Variation der Darstellungsmethoden die Bildung von sauren Salzen

26) Nach einem Zitat von Weinland: Ber. 45, 148 (1912).
27) Ber. 42, 3881 (1909).
28) Ber. 45, 148 (1912); Ber. 45, 1113 (1912).

der erwähnten Reihen, wie auch Verbindungen, deren Zusammensetzung auf Salz-Gemische der erwähnten Reihen mit zuweilen angelagertem Brenzcatechin schließen ließ.

Aehnliche Verhältnisse konnten Weinland und Denzel[29]) bei der Bildung von Komplexsalzen aus Brenzcatechin, Aluminiumchlorid und Alkalihydroxyd feststellen. Auch hier entdeckten sie zwei Reihen von Verbindungen, die den oben erwähnten Reihen des Fe(III) analog sind: I. $R_3[Al(C_6H_4O_2)_3]$ und II. $R[Al(C_6H_4O_2)_2]$. — Die Salze dieser Reihe werden ebenfalls als Salze der Tri- bzw. Dibrenzcatechinaluminiumsäure bezeichnet. — Neben diesen zwei definierten Reihen fanden jedoch die genannten Autoren eine ansehnliche Zahl von Verbindungen, die sie wie beim Fe(III) als Gemische von Aluminiumbrenzcatechinaten mit angelagertem Brenzcatechin beschrieben haben. Als Beispiel derartig kompliziert formulierter Verbindungen sei folgende Formel erwähnt: $(NH_4)_3[Al(C_6H_4O_2)_3] + (NH_4)_2H[Al(C_6H_4O_2)_3] + 4\,NH_4[Al(C_6H_4O_2)_2] + 24\,H_2O$. Dieser Körper soll entstehen durch sehr mäßiges Erwärmen des tertiären Ammoniumsalzes von der Zusammensetzung $(NH_4)_3[Al(C_6H_4O_2)_3]$ mit normaler Essigsäure.

Was die beiden Reihen der drei- und einbasischen Aluminiumbrenzcatechinate betrifft, so ist hier die Analogie mit den entsprechenden Oxalaten des Fe(III), Cr(III) und Al ganz eindeutig. Wir können sie auch in Uebereinstimmung mit diesen als 3-Brenzcatechinato-Alkali-Aluminate und 2-Brenzcatechinato-Alkali-Aluminate bezeichnen.

In den folgenden Versuchen sind nun einige Salze dieser Reihen reproduziert und analysiert worden. Bei den 2-Brenzcatechinato-Aluminaten ist in einem Falle — beim Kaliumsalz — eine Konstitutionswasserbestimmung ausgeführt worden, um festzustellen, ob auch diese Reihe analog den 2-Aquo-2-Oxalato-Aluminaten als 2-Aquo-2-Brenzcatechinato-Reihe formuliert werden kann. Des weiteren sind die Komplexionen der beiden Reihen auf ihre Beständigkeit hin untersucht worden, indem mit ihnen einige Umsetzungsreaktionen vorgenommen wurden.

---

29) Ber. 47, 737 (1914).

A. 3-Brenzcatechinato-Aluminate.

Kaliumsalz.

Dieses Salz zeichnet sich durch sehr leichte Löslichkeit aus und kann deshalb mit befriedigender Ausbeute nur aus konzentrierten Lösungen gewonnen werden. Beim Eindampfen seiner verdünnten Lösung tritt teilweise Zersetzung ein. Es scheidet sich aus Lösungen aus, die $AlCl_3 . 6 H_2O$, Brenzcatechin und Kaliumhydroxyd im molekularen Verhältnis 1 : 4 : 10 enthalten.

Es werden 7,2 g $AlCl_3 . 6 H_2O$ und 13,2 g Brenzcatechin in 30 ccm lauwarmen Wassers gelöst. Zu dieser stark konzentrierten Lösung, welche in Eiswasser gestellt wird, werden 20 g festes Kaliumhydroxyd stückchenweise unter stetem Rühren zugesetzt. Unter starker Erhitzung des Reaktionsgemisches scheidet sich ein weißes kristallinisches Salz ab, das sofort an der Luft goldbraun gefärbt wird. Es wird schnell abgesaugt und auf Ton gepreßt. Die überschüssige Lauge wird, um Verluste zu vermeiden, mit Alkohol ausgewaschen. Unter dem Mikroskop sind schlecht ausgebildete prismatische Kristalle erkennbar. Das an der Luft getrocknete Produkt ist sehr beständig und verfärbt sich nicht mehr.

Die Analyse[30]) führte zu folgenden Werten:

Al_2O_3: 10,26, 10,22%; K_2O: 28,34, 29,01%; C: 42,82, 42,54%.

$K_3[Al(C_6H_4O_2)_3] . 1{,}75 H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	10,21%	10,26; 10,22%
K_2O:	28,22%	28,34; 29,01%
C_6H_4O:	55,25%	54,54%
H_2O:	6,30%	6,55%

In der Arbeit von Weinland ist dieses Salz mit 1,5 Mol H_2O beschrieben.

---

30) Zur Bestimmung des Al und des Alkalis wurde die Substanz ganz vorsichtig im Pt-Tiegel verglüht und mit wenig Wasser und HCl aufgenommen; aus dieser Lösung wurde dann das Al als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt. C wurde durch Verbrennung bestimmt.

Natriumsalz.

Auch dieses Salz scheidet sich aus Lösungen ab, die $AlCl_3 . 6H_2O$, Brenzcatechin und Natriumhydroxyd im Molekularverhältnis 1 : 4 : 10 enthalten. Es entsteht mit wechselndem Kristallwassergehalt, je nachdem das Reaktionsgemisch eine konzentrierte oder weniger konzentrierte Lösung darstellt.

7,2 g $AlCl_3 . 6H_2O$ und 13,2 g Brenzcatechin werden in 30 ccm Wasser durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Unter Kühlung in Eiswasser werden alsdann 12 g festes Natriumhydroxyd zugesetzt. Trotz Kühlung tritt auch hier starke Erhitzung ein. Das ausgeschiedene Salz wird noch in heißem Zustande auf der Nutsche abgesaugt. Da dieses Salz nicht so leicht löslich ist wie das Kaliumsalz, kann es mit wenig eiskaltem Wasser auf der Nutsche nachgewaschen werden.

In wässeriger Lösung sind beide Salze hydrolytisch gespalten und reagieren schwach alkalisch. Gegen Ammoniak, Kalilauge und Natriumphosphat sind diese Salze sehr beständig; die Fällung von $Al(OH)_3$ findet trotz anhaltendem Kochen mit diesen Reagenzien nicht statt. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer alkalischen Lösung dieser Salze scheidet sich jedoch unter starker Rotfärbung $Al(OH)_3$ aus:

$$R_3[Al(C_6H_4O_2)_3] + Fe(OH)_3 = R_3[Fe(C_6H_4O_2)_3] + Al(OH)_3.$$

Dieser Vorgang erklärt sich durch stärkere Komplexität des Ferribrenzcatechinions.

Die Analyse des Natriumsalzes führte zu folgenden Werten:
Al_2O_3: 9,37, 9,07, 9,44%; Na_2O: 16,92, 16,58%; C: 38,85, 39,11%.

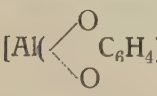
$$Na_3[Al(C_6H_4O_2)_3] . 7{,}5\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	9,19%	9,37; 9,07; 9,44%
Na_2O:	16,76%	16,92; 16,58%
C_6H_4O:	50,00%	49,67; 49,97%
H_2O:	24,05%	24,15%

Diese Werte stimmen bis auf eine geringe Abweichung im Wassergehalt mit dem Befund von Weinland überein. Er hat zwei Na-

triumsalze der Tribrenzcatechinaluminiumsäure beschrieben, das eine mit 7 H_2O, das andere mit 10 H_2O.

Genau wie bei den 3-Oxalato-Aluminaten und -Chromiaten lassen sich auch die Salze dieser Reihe nach der Wernerschen Koordinationslehre strukturchemisch formulieren. Auf das Al-Brenzcatechinanion paßt das Oktaeder-Modell, da das Al als Z. A. hierin die Koordinationszahl 6 hat. Die drei 2-wertigen Brenzcatechin-Radikale besetzen die 6 Koordinationsstellen derart, daß jeder Rest mit je einer Haupt- und Nebenvalenz 2 Stellen besetzt:



Die drei übrigbleibenden Hauptvalenzen laden das Anion 3-fach negativ.

Das Ammoniumsalz wurde auch dargestellt aber nicht analysiert.

B. Kaliumsalz der 2-Brenzcatechinato-Reihe.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 14,4 g $AlCl_3 . 6 H_2O$ und 14,4 g Brenzcatechin in 60 ccm Wasser gelöst. Zu der Lösung werden 15,3 g festes KOH unter stetem Rühren zugesetzt. Das Molekularverhältnis der an der Umsetzung beteiligten Bestandteile ist: Al : Brenzkatechin : KOH = 1 : 2,2 : 4,5. Ein weißes kristallinisches Produkt scheidet sich sofort ab. Es färbt sich jedoch bereits auf der Nutsche grün. Nach einigen Tagen färbt es sich sogar im geschlossenen Gefäß und in der Dunkelheit bis schwarzgrün. Unter dem Mikroskop sind prismatische Kristalle erkennbar.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

Al_2O_3: 14,35, 14,37%; K_2O: 12,15, 12,43%; C: 38,52, 38,87%.

$K[Al(C_6H_4O_2)_2] . 5 H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	13,71%	14,35; 14,37%
K_2O:	12,63%	12,15; 12,43%
C_6H_4O:	49,45%	49,22; 49,67%
H_2O:	24,19%	23,50%

Bei der Besprechung der Salze der 3-Brenzcatechinato-Reihe stellten wir fest, daß beim Versetzen einer alkalischen Lösung eines Alkali-tri-brenzcatechinatosalzes des Aluminiums mit Eisenchlorid unter starker Rotfärbung Aluminiumhydroxyd gefällt wird. Wir schlossen daraus auf die größere Beständigkeit des entsprechenden Ferri-brenzcatechinkomplexes, da die Rotfärbung nur die Bildung des letzteren bedeuten konnte. Dagegen scheint das komplexe Anion der Salze der 2-Brenzcatechinato-Reihe des Aluminiums beständiger als das entsprechende Ferrianion zu sein, da letzteres beim Kochen mit Kalilauge unter Ausscheidung von $Fe(OH)_3$ sich in das Tribrenzcatechinferrianion umlagert [31]). Der gleiche Vorgang tritt beim Kochen einer wässerigen Lösung von Alkali-Al-di-brenzcatechinat nicht ein.

Konstitutionswasserbestimmung des Kaliumsalzes.

Die bei den bisherigen Untersuchungen der Aluminiumkomplexverbindungen festgestellten Analogien mit den entsprechenden Cr(III)- und Fe(III)-Verbindungen ließen die Annahme zu, daß das Al auch in den Salzen der 2-Brenzcatechinato-Reihe als 6-zähliges Zentralatom auftritt, und daß auch im Komplexanion dieser Reihe 2 Mole konstitutiv gebundenen Wassers enthalten sind, welche nun neben den zwei 2-wertigen Radikalen des Brenzcatechins 2 Koordinationsstellen besetzen.

Diese Frage konnte durch eine Konstitutionswasserbestimmung in positivem Sinne entschieden werden.

2,1770 g und 1,6000 g des Kaliumsalzes wurden 14 Tage lang im Schwefelsäure-Vakuumexsiccator entwässert. Der Exsiccator wurde täglich evakuiert und die konzentrierte Schwefelsäure in 14 Tagen dreimal erneuert. Nach 14 Tagen wiesen die beiden eingewogenen Mengen folgende Verluste auf:

2,1770 g Sbst. verloren 0,3181 g H_2O entspr. 14,63% H_2O
1,6000 g „ „ 0,2320 g „ „ 14,50% „
im Mittel 14,56% H_2O entspr. 6,02 Mol H_2O [32]).

Es sind also pro Mol Salz 2 Mol Wasser zurückgeblieben. Wir können somit das Salz wie folgt formulieren:

---

31) Ber. 47, 737 (1914); 45, 1113 (1912).

32) Das K-Salz enthält 24,19 % H_2O = 10 Mol H_2O; 1 Mol = 2,42 %.

$$K\left[Al\begin{matrix}(H_2O)_2\\(C_6H_4O_2)_2\end{matrix}\right].3\,H_2O$$

2-Aquo-2-Brenzcatechinato-Kalium-Aluminat.

Dieses Ergebnis zeigt uns, daß auch in den Salzen der 2-Brenzcatechinato-Reihe das Al die Koordinationszahl 6 hat, und daß diese Reihe den entsprechenden Oxalato-Aluminaten und -Chromiaten zur Seite gestellt werden kann.

C. Umsetzungsreaktionen mit Al-Brenzcatechinaten.

Dicyandiamidinium-Al-tribrenzcatechinat.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden äquimolekulare Mengen des Kalium-Al-tribrenzcatechinats und des Dicyandiamidinsulfats in konzentrierter Lösung vereinigt. Schon bei Zusatz der ersten Tropfen der konzentrierten Dicyandiamidinsulfatlösung beobachtete man eine Ausscheidung von glänzenden, broncefarbenen Kristallen — u. d. M. sechseckige durchsichtige Blättchen —, die jedoch beim Rühren wieder in Lösung gingen. Bei Zusatz des Restes schieden sich die Kristalle reichlich ab und setzten sich gleich zu Boden. Die Lösung war graugrün gefärbt.

5 g des $K_3[Al(C_6H_4O_2)_3].1{,}75\,H_2O$ wurden in wenig Wasser gelöst und bis auf 60° erwärmt. Zu dieser Lösung wurde dann tropfenweise eine warme Lösung von 6 g Dicyandiamidinsulfat in 20 ccm Wasser unter stetem Umrühren zugesetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle ließen sich leicht filtrieren und wurden auf Ton sehr schnell trocken.

Die Analyse[33]) führte zu folgenden Werten:

Al_2O_3: 7,76, 7,85%; C: 43,36, 43,02%; N: 24,90, 25,03%.

$(C_2N_4OH_7)_3[Al(C_6H_4O_2)_3].0{,}5\,H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	7,64%	7,76; 7,85%
C_6H_4O:	41,34%	41,40%
$(C_2N_4OH_7)_2O$:	49,89%	49,46%
H_2O:	1,07%	1,34%

33) Al wurde durch Verglühen der lufttrockenen Substanz als Al_2O_3, N und C durch Verbrennung bestimmt.

Guanidinium-Al-tribrenzcatechinat.

Dieses Salz wurde ähnlich wie das Dicyandiamidiniumsalz dargestellt. Auf je 1 Mol $K_3[Al(C_6H_4O_2)_3] . 1{,}75\,H_2O$ wurden 3 Mol Guanidiniumchlorid verwandt. Zu einer auf dem kochenden Wasserbad stehenden Lösung des Kaliumsalzes wurde tropfenweise und unter dauerndem Umrühren das Guanidiniumchlorid zugesetzt. Nach einigem Einengen auf dem Wasserbad bildete sich eine Kristallhaut. Beim Abkühlen schied sich das ziemlich schwer lösliche Salz in großen Mengen ab. Unter dem Mikroskop waren lange und kurze Stäbchen erkennbar. Auf Ton getrocknet sah das Pulver schokoladenfarben aus.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Al_2O_3: 9,58, 9,34%; C: 46,87, 47,21%; N: 23,92, 23,53%.

$(CN_3H_6)_3[Al(C_6H_4O_2)_3]$.

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	9,60%	9,58; 9,34%
C_6H_4O:	51,98%	51,51%
$(CN_3H_6)_2O$:	38,42%	38,48%

Dicyandiamidinium-Al-di-brenzcatechinat.

Durch Umsetzung äquimolekularer Mengen des 2-Aquo-2-Brenzcatechinato-Kalium-Aluminats mit Dicyandiamidinsulfat — 1 Mol Dicyandiamidinsulfat auf 2 Mol Kaliumsalz — erhält man bei Zimmertemperatur das entsprechende Dicyandiamidin-di-Salz. Beim Zusatz der Dicyandiamidinsulfatlösung färbt sich die Lösung unter Schaumbildung graugrün. Es scheiden sich alsbald kugelige Aggregate ab, die in Wasser schwer löslich sind.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Al_2O_3: 12,73, 12,66%; C: 41,38, 41,67%; N: 14,17, 14,35%.

$$C_2N_4OH_7\left[Al\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right] . 1\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3	12,75%	12,73; 12,66%
$(C_2N_4OH_7)_2O$:	27,75%	28,27%
C_6H_4O:	45,99%	45,45%
H_2O:	13,51%	13,59%

Beim Versetzen des Kalium-Al-di-brenzcatechinats mit Guanidiniumchlorid trat wohl auch die Bildung eines entsprechenden Di-Salzes ein. Daneben entstanden jedoch teilweise Zersetzungsprodukte, sodaß ein einheitlich zusammengesetzter Körper nicht isoliert werden konnte.

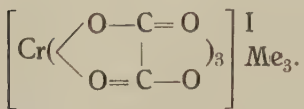
* * *

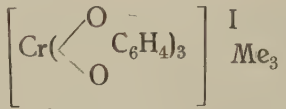
Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen zeigt uns die Analogie zwischen den Komplexsalzen des Aluminiums und den entsprechenden Verbindungen des Fe(III) und Cr(III). Bis auf einige graduelle Unterschiede, die in der elektroaffinen Verschiedenheit der genannten Elemente begründet zu sein scheinen, weisen sie alle bei ihren Oxalato-Komplexen eine Abnahme in der Beständigkeit des komplexen Anions auf, angefangen von dem 3-Oxalato-Komplex über das 2-Oxalato-2-Aquo-Ion zu den sich von den letzten ableitenden Hydroxo-Oxalato-Komplexen. Das ähnliche Verhalten zeigen die Elemente bei den Salzen der Brenzcatechino-Säuren, wenn sie auch, was die Beständigkeit ihres Komplexions anlangt, die Oxalato-Salze weit überragen. So tritt bereits bei der Umsetzung der Alkali-Oxalato-Salze mit Erdalkalien teilweise Zersetzung ein, während wir bei den Tri- und Dibrenzcatechino-Salzen durch Umsetzung mit Dicyandiamidinsulfat, beim Trisalz auch mit Guanidiniumchlorid, schön kristallisierte Verbindungen erhalten konnten.

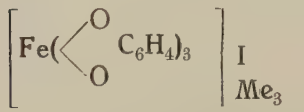
Ebenso ließ sich die Analogie in der Zähligkeit der Elemente nachweisen: die ausgeführten Konstitutionswasserbestimmungen ergaben für das Aluminium in den untersuchten Reihen der Oxalato-Salze wie der Brenzcatechinate die Koordinationszahl 6.

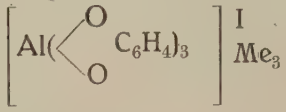
Die letzte Feststellung, welche besagt, daß das Aluminium auch in den Salzen der komplexen Brenzcatechinosäuren die Koordinationszahl 6 hat, hatte die Annahme zur Voraussetzung, daß die zweiwertigen Brenzcatechin-Reste in den komplexen Anionen sämtlich 2 Koordinationsstellen im Oktaeder-Schema besetzen.

Demgemäß werden auch die Salze der Tribrenzcatechinochromi-, -ferri- und -aluminiumsäuren in Analogie zu den entsprechenden Salzen der Oxalsäuren, bei denen die 6-Zähligkeit durch die erforderlichen Isomeriereihen erwiesen war, wie folgt formuliert [34]):

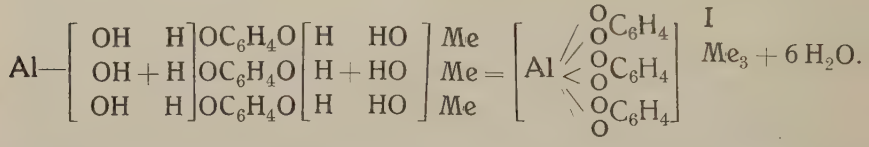








Die Komplexbildung dieser Verbindungen hat man sich folgendermaßen vorzustellen:



Nach dieser Umsetzungsgleichung tritt die eine der 2 OH-Gruppen des Brenzcatechins in direkte Bindung mit dem Aluminium, während die andere ihre Hauptvalenz in ionogener Bindung im Kation absättigt. Unsere Annahme von der koordinativen 2-Wertigkeit des Brenzcatechins zieht jedoch die verschiedenen Funktionen, die seine einzelnen Hydroxylgruppen bei der Komplexbildung auszuüben haben, garnicht in Betracht. Sie schreibt auch dem Sauerstoff der in ionogene Bindung getretenen Hydroxylgruppe die Fähigkeit der Nebenvalenzbetätigung zu.

Reihlen [35]) tritt nun in einer Reihe von Arbeiten dieser Annahme entgegen, indem er den Satz aufstellt, daß ein Hydroxylsauerstoffatom, welches eine Hauptvalenz in ionogener Bindung (im Kation) absättigt, keine Nebenvalenz mehr äußern kann. Diesen

---

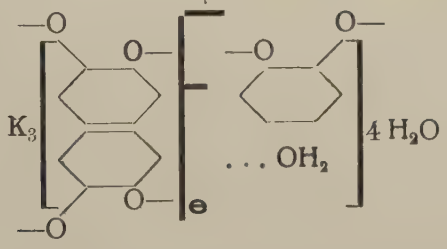
34) Weinland: Z. anorg. Chem. 126, 141 (1923); Ber. 47, 738 (1914).
35) Reihlen: Z. anorg. Chem. 124, 275 (1922); Ber. 54, 3220 (1921); Z. anorg. Chem. 132, 54 (1923); Ber. 55, 1899 (1922).

Satz will Reihlen nicht nur auf die Hydroxylgruppen des Brenzcatechins, sondern auf jede phenolische Hydroxylgruppe angewandt wissen. Der daraus sich ergebenden Forderung, die in Frage kommenden Komplexverbindungen als Aquo- bzw. Hydroxo-Salze mit der Koordinationszahl 4 zu bezeichnen, versucht er in seinen Arbeiten auf physiko-chemischem wie auf präparativem Wege gerecht zu werden.

Es ist auch Reihlen bei einer Reihe von wasserhaltigen Salzen gelungen nachzuweisen, daß sie auch bei scharfem Trocknen gerade noch so viel Wasser zurückbehalten, daß die Summe der Addenden: Mole Wasser + Brenzcatechinreste = 4 ist. Danach ergibt sich folgende Formulierung der Salze der Brenzcatechinosäuren:

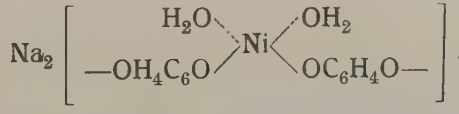
$$K_3[Fe(C_6H_4O_2)_3] \cdot 5\,H_2O = K_3\left[Fe\begin{matrix}(H_2O)\\(C_6H_4O_2)_3\end{matrix}\right] \cdot 4\,H_2O,$$

entsprechend der Strukturformel:



Aquo-tribrenzcatechino-kalium-ferriat.

Für das mit 12 Mol H_2O auskristallisierende Natrium-Nickelodibrenzcatechinat, das bei scharfem Trocknen nur 10 Mol H_2O abgibt, stellt Reihlen folgende Formel auf:



Besonders eindeutig scheint sich seine Theorie von der koordinativen Einwertigkeit der Brenzcatechinreste bei den entsprechenden Cobaltsalzen bestätigt zu haben. Dort ist sogar die Austausch-

barkeit eines Brenzcatechinrestes gegen die einwertige Acetatogruppe festgestellt worden.

Wenn auch die Reihlensche Auffassung von dem Aufbau der Brenzcatechinosalze wie der anderen phenolische Hydroxylgruppen enthaltenden Komplexionen durch viele seiner Beobachtungen weitgehende Bestätigung zu finden scheint, so muß doch andererseits darauf hingewiesen werden, daß in vielen Fällen sich nicht einmal die Voraussetzungen für den Beweis seiner Theorie ergeben haben. So sind beispielsweise unter den von Weinland und Walter [36]) dargestellten Chromi-Brenzcatechinaten manche wasserfrei erhalten worden. Die wasserhaltigen geben bereits im Schwefelsäure-Exsiccator ihr ganzes Wasser ab. Außerdem ist es unwahrscheinlich, daß das Cr(III), welches in seinen unzähligen Komplexverbindungen durchweg als Z. A. mit der Koordinationszahl 6 auftritt, nun gerade in den stark komplexen Brenzcatechinaten die K. Z. 4 haben soll. Aus den gleichen Gründen läßt sich auch die Reihlensche Vorstellung nicht auf die entsprechenden Verbindungen der ebenfalls von Weinland und Walter dargestellten Cupri-Brenzcatechinaten anwenden.

Auch die hier gewonnenen Ergebnisse sprechen gegen die Anwendbarkeit der Theorie der 4-Zähligkeit auf die Brenzcatechinate des Aluminiums. Von den am Schlusse des zweiten Abschnittes beschriebenen, schön kristallisierten Körpern hat die eine Verbindung gerade 0,5 Mol Wasser, während die andere vollkommen wasserfrei ist. Will man nun diese Verbindungen strukturchemisch formulieren, so ergibt sich keine naheliegendere Annahme als die der 6-Zähligkeit des Aluminiums. Das ist aber nur möglich, wenn jeder Brenzcatechinrest 2 Koordinationsstellen besetzt, was also besagen würde, daß auch dasjenige Hydroxylsauerstoffatom, welches bereits in ionogener Bindung seine Hauptvalenz abgesättigt hat, noch eine Nebenvalenz äußern kann.

* * *

Außer den bisher geschilderten Brenzcatechinosalzen beschrieb Weinland [37]) eine Reihe anderer gut kristallisierter, aber nach seinen

36) Z. anorg. Chem. 126, 141 (1922).
37) Weinland u. Binder: Ber. 47, 738 (1914).

analytischen Resultaten außerordentlich kompliziert zusammengesetzter Alkalibrenzcatechino-Salze, die weder zu den Salzen der Tri- noch zu denen der Di-brenzcatechino-aluminiumsäure gehören. Die Darstellungsweise dieser Salze unterscheidet sich dadurch von der der oben erwähnten beiden Reihen, daß teilweise bei gleichbleibenden Mengen von Brenzcatechin und Aluminiumsalzen weniger Alkali angewandt wurde, teilweise die normalen Tri-brenzcatechinate mit Essigsäure verschiedener Konzentration behandelt wurden.

Seine analytischen Ergebnisse drückt Weinland durch außerordetlich komplizierte Molekular-Formeln aus, die angesichts der guten kristallographischen Charakteristik dieser Salze wenig wahrscheinlich erscheinen. Deswegen wurden im folgenden einige dieser Ergebnisse nochmals nachgeprüft.

Kaliumsalz.

Aus Lösungen von 4,8 g $AlCl_3 . 6 H_2O$, 8,8 g Brenzcatechin und 6,7 g KOH in 30 ccm Wasser wurden die von Weinland beschriebenen farblosen, gestreiften Säulen erhalten. Diese Darstellungsweise unterscheidet sich von der des Kaliumsalzes der Tribrenzcatechinsäure, bei der auf 4,8 g $AlCl_3 . 6 H_2O$ und 8,8 g Brenzcatechin und 11—20 g KOH anzuwenden waren, wie ersichtlich, durch den wesentlich geringeren Alkaligehalt.

Die Analyse dieser Verbindung in lufttrockenem Zustande ergab folgendes Molekularverhältnis:

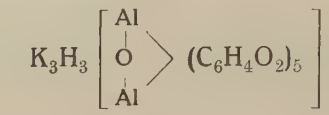
$$1{,}5\ K_2O,\ Al_2O_3,\ 5\ C_6H_4O,\ 5\ H_2O.$$

Ohne über die Strukturformel dieser Verbindung allzuviel aussagen zu wollen, möge angeführt werden, daß analoge Verbindungen in der Literatur schon beschrieben sind. So will A. Rosenheim, wie schon in der Einleitung erwähnt, entsprechende Penta-Oxalate erhalten haben, die allerdings oben nicht wieder untersucht wurden. Aehnliche Verbindungen beschrieb Kohlschütter [38]) bei den komplexen Oxalaten des U(IV).

Sicher ist, daß dieses Salz weniger Alkali enthält als das Kaliumtribrenzcatechinat, wie es auch der Darstellung entspricht.

38) Ber. 34, 1472, 3619.

Will man nun eine Strukturformel aufstellen, so müßte sie zum Unterschied von der des Tribrenzcatechinats eine 2-kernige sein und sie würde demgemäß, wenn man zunächst von dem konstitutiv gebundenen Wasser absieht, folgendermaßen lauten:



Weinland erhielt bei der analytischen Untersuchung seiner, mit dieser offenbar identischen Verbindung, ganz abweichende Werte. Rechnet man die in seiner Arbeit angegebenen Zahlen auf dieselben Verbindungen, wie oben angegeben, um, so erhält man folgende Werte:

	Berechnet	
	nach Weinland:	nach obiger Formel:
Al_2O_3	6,61%	12,86%
K_2O:	11,70%	17,76%
C_6H_4O:	67,95%	58,01%
H_2O:	15,74%	11,34%

Weinland stellt nach seinen Werten folgende Molekular-Formel auf:

$$K_3[Al(C_6H_4O_2)_3] + 3\,C_6H_4(OH)_2 + 2{,}5\,H_2O.$$

Ammoniumsalze.

Weinland läßt auf gewogene Mengen des tertiären Ammoniumsalzes der Tribrenzcatechinaluminiumsäure $(NH_4)_3[Al(C_6H_4O_2)_3] \cdot H_2O$ Essigsäure verschiedener Konzentration einwirken, eine Reaktion, die prinzipiell auf dasselbe hinausläuft, wie die Darstellung des oben beschriebenen Kaliumsalzes, nämlich auf die Entziehung von Alkali, und erhält dabei 2 verschiedene Ammoniumsalze.

Einmal läßt er auf 8,6 g tertiäres NH_4-Salz unter mäßigem Erwärmen 40 ccm 1/1-n. Essigsäure einwirken und erhält aus der vom Rückstand abfiltrierten Lösung beim Verdunsten an der Luft „farblose, gut begrenzte rhombische Platten"; das zweite Mal läßt er auf die gleiche Menge des NH_4-Salzes 40 ccm 2/1-n. Essigsäure

einwirken und erhält aus der nicht zu filtrierenden klaren Lösung beim Verdunsten „sehr schöne quarratische Platten mit aufgesetzter flacher Pyramide".

Bei der Darstellung zunächst nach der zweiten Vorschrift, bei der bei mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbad die klare Lösung erhalten wurde, kristallisierte nach einigem Stehen über H_2SO_4 konz. eine reichliche Ausbeute von besonders schön ausgebildeten Kristallen aus.

Die Analyse des Produktes ergab das Molekularverhältnis:

$$1{,}5\ (NH_4)_2O,\ Al_2O_3,\ 5\ C_6H_4O,\ 8{,}5\ H_2O.$$

In Analogie zu dem vorhin beschriebenen Kaliumsalz ließe sich die folgende Strukturformel aufstellen:

$$(NH_4)_3H_3\left[\begin{matrix}Al\\O\\Al\end{matrix}\!\!>\!\!(C_6H_4O_2)_5\right].7\,H_2O$$

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	12,86%	12,72; 12,67%
C_6H_4O:	58,01%	57,80; 58,25%
$(NH_4)_2O$:	9,84%	10,63; 10,66%
H_2O:	19,30%	18,89%

Es ist also hier offenbar, wie beim Kaliumsalz, ein wohlcharakterisiertes Di-Aluminium-penta-brenzcatechinat erhalten worden, über dessen Struktur dieselben Betrachtungen angestellt werden können wie für das Kaliumsalz.

Die Analysenwerte von Weinland sind — auf dieselben Daten umgerechnet — die folgenden:

	Berechnet:	Gefunden:
Al_2O_3:	12,44%	11,90%
C_6H_4O:	56,10%	57,02%
$(NH_4)_2O$:	9,51%	9,58%
H_2O:	21,93%	21,50%

Diese Werte würden recht gut auf dieselbe Formel, wie sie von uns oben angegeben ist, mit einem etwas höheren Wassergehalt stimmen, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigen möge:

	Berechnet nach Weinland:	nach obiger Formel:
Al_2O_3:	12,44%	12,86%
C_6H_4O:	56,10%	58,01%
$(NH_4)_2O$:	9,51%	9,84%
H_2O:	21,93%	19,30%

	Gefunden nach Weinland:	nach obiger Formel:
Al_2O_3:	11,90%	12,72; 12,67%
C_6H_4O:	57,02%	57,80; 58,25%
$(NH_4)_2O$:	9,58%	10,63; 10,66%
H_2O:	21,50%	18,89%

Weinland selbst glaubt, für diese Verbindung folgende Molekularformel aufstellen zu müssen:

$$(NH_4)_3\,[Al(C_6H_4O_2)_3] + (NH_4)_2H\,[Al(C_6H_4O_2)_3] + 4\,NH_4\,[Al(C_6H_4O_2)_2] + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 29\,H_2O,$$

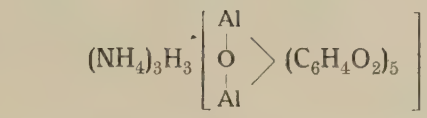
die wohl als Formel einer einheitlichen chemischen Verbindung kaum in Betracht gezogen werden darf.

Die Darstellung des ersten NH_4-Salzes, nämlich die Einwirkung von 40 ccm 1/1-n. Essigsäure auf 8,6 g des tertiären Ammoniumsalzes der Tribrenzcatechinaluminiumsäure führte, wie Weinland selbst angibt, nicht zu einer klaren Lösung. Aber auch hier wurde ein kristallisiertes Produkt, das von der Ausgangssubstanz verschieden war, erhalten, das allerdings unter dem Mikroskop nicht so homogen aussah wie das oben beschriebene. Trotzdem wurde es nochmals analytisch untersucht, wobei folgende Werte erhalten wurden:
Al_2O_3: 14,08, 14,28%; C: 45,41, 45,72%; $(NH_4)_2O$: 11,69, 11,40%. Aus diesen Analysenzahlen läßt sich folgendes Molekularverhältnis aufstellen:

$$1{,}6\,(NH_4)_2O,\ Al_2O_3,\ 4{,}55\,C_6H_4O,\ 6{,}4\,H_2O,$$

und man kann aus diesem, einem sicher nicht ganz reinen Produkt entsprechenden Molekularverhältnis die Folgerung ziehen, daß auch hier dieselbe Verbindung wie oben vorliegt, nämlich ein Di-Aluminium-penta-brenzcatechinat, das überschüssiges Al enthält, wodurch die Werte der übrigen Bestimmungen natürlich verschoben sind.

Für ein derartiges Salz mit 5 Mol Wasser der Zusammensetzung



sind folgende theoretischen Werte berechnet worden:

		berechnet nach Weinland:
Al_2O_3:	13,97%	13,52%
C_6H_4O:	63,02%	56,72%
$(NH_4)_2O$:	10,69%	10,32%
H_2O:	12,33%	19,44%

Diese Werte stimmen mit denen, die Weinland bei einem offenbar auch nicht ganz reinen Produkt erhielt, wie die Nebeneinanderstellung zeigt, auch nicht ganz schlecht überein. Jedenfalls dürfte die für diese Verbindung in der Arbeit von Weinland aufgestellte Molekularformel $(NH_4)_3[Al(C_6H_4O_2)_3] + (NH_4)_2H[Al(C_6H_4O_2)_3] + 4\,NH_4[Al(C_6H_4O_2)_2] + 24\,H_2O$ zu verwerfen sein.

* * *

In diesem Abschnitt dürfte erwiesen sein, daß an beständigen Verbindungsreihen bestehen: I. die Tribrenzcatechinate und II. die Dibrenzcatechinate des Aluminiums, von denen die letzteren als 2-Aquo-2-Brenzcatechinato-Salze angesehen werden müssen. Die Existenz sehr gut kristallisierter wasserfreier Salze dieser Reihe spricht gegen die Annahme von Reihlen, daß das Brenzcatechin in derartigen Verbindungen nur eine Koordinationsstelle besetzt.

Das Aluminium ist in allen diesen Verbindungen 6-zählig. — Neben diesen Reihen existiert mit großer Wahrscheinlichkeit eine Reihe Pentabrenzcatechinato-di-Aluminiumsalze, als welche die von Weinland beschriebenen und mit sehr komplizierten Molekularformeln belegten Salze anzusprechen sind. Demgemäß ist zu empfehlen, diese komplizierten Molekularformeln durch die angegebenen einfachen zu ersetzen.

III. Versuche über die Entstehung komplexer Alumosilicate in wässeriger Lösung.

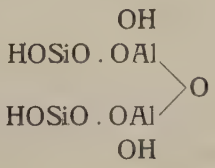
Wie schon in der Einleitung angedeutet, bildet die Frage nach der Konstitution der in der Natur vorkommenden Silicate ein bisher noch nicht befriedigend gelöstes Problem. In Anbetracht ihrer Bedeutung war man schon seit langer Zeit bemüht, Theorien über den Bau der so eigenartig zusammengesetzten Körper aufzustellen [39]). Aber ebenso wie man sich auf Grund der komplizierten Zusammensetzung und auffallender Erscheinungen mancher Körper aus den anderen Gebieten der anorganischen Chemie veranlaßt gesehen hatte, über die gewöhnlichen, den Verbindungen einfacher Ordnung zugrunde liegenden Anschauungen hinaus erweiterte Vorstellungen über den Bau und Zusammenhalt der einzelnen Gruppen solcher Verbindungen aufzustellen, die dann ihren Niederschlag in der Wernerschen Koordinationslehre gefunden haben, so mußte auch die Klärung der Konstitutionsfrage der Silicate in der Anwendung derselben Lehre zu finden versuchen. In der Tat konnten wir auch feststellen, als wir den Theorien von Jacob und Wahl gefolgt sind, daß die Alumosilicate trotz komplizierter Zusammensetzung sehr gut in den Rahmen wohldefinierter Komplexverbindungen hineinpassen, und daß sie beispielsweise den komplexen Alumooxalaten bzw. Alumobrenzcatechinaten zur Seite gestellt werden können

Solche Systematisierung jedoch — mag sie noch so geschlossen und einleuchtend erscheinen — muß doch den Chemiker unbefriedigt lassen, solange sie keine weitgehende experimentelle Unterstützung gefunden hat. So sehr es auch an experimentellem Bemühen nicht gefehlt hat, so sind doch die Ergebnisse viel zu dürftig. Die gut bewährten Methoden, deren wir uns bei der Konstitutionsermittelung bedienen, wie Teilsubstitution, Leitfähigkeitsmessung, Molekulargewichtsbestimmung u. ä., sind bei den unlöslichen Silicaten nicht anwendbar. Ebensowenig ist es gelungen, auf synthetischem Wege aus wässeriger Lösung den in der Natur vorkommenden Silicaten analoge Verbindungen darzustellen, sodaß uns nicht einmal die Gelegenheit gegeben ist, den Aufbau in Frage stehender Produkte zu beobachten, woraus wir unter Umständen manchen

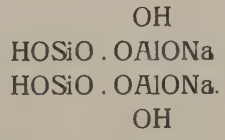
39) Es sei hier auf die vorzügliche Zusammenstellung in Dölters Handbuch der Mineralchemie Bd. II, S. 61 hingewiesen.

Aufschluß über die Konstitution erhalten könnten. So sind auch die Resultate der experimentellen Forschung auf diesem Gebiet wenig ermutigend gewesen.

Pukall [40]), der durch Fällungen einen reinen Kaolin $Al_2O_3 . 2 SiO_2 . 2 H_2O$ darzustellen versuchte, setzte Metasilicat mit Ammoniakalaun und dann auch mit Natriumaluminat in verdünnter wässeriger Lösung um, bekam jedoch im ersten Falle ein Produkt mit viel größerem Al-Gehalt, als es dem Kaolin entspricht, und im zweiten Falle bei den mehrfach vorgenommenen Umsetzungen Niederschläge von wenig konstanter Zusammensetzung. Er stellte aber fest, daß sowohl das bei der ersten Umsetzung gewonnene Produkt, als auch die aus der zweiten Umsetzung resultierenden Niederschläge in einem großen Ueberschuß von konzentriertem Alkalihydroxyd sich auflösen und beim Einengen auf dem Wasserbad ein Produkt von der Zusammensetzung $2 SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O . 2 H_2O$ liefern. Das Natrium läßt sich durch längeres Auswaschen vollständig entfernen, woraus Pukall den Schluß zieht, daß es sich hier um ein Produkt handelt, welches in enger Beziehung zum Kaolin steht, und zwar bezeichnet er den Kaolin als eine 4-basische Säure



und das natriumhaltige Produkt als ein sich von dieser Säure ableitendes Salz:



Bei der Addition von Alkali soll sich die Anhydridbildung lösen; da aber dabei das Doppel-Molekül in 2 einfache Moleküle sich spalten müßte, nimmt Pukall das Vorhandensein einer Doppelbindung zwischen den beiden Si-Atomen an. Diese Annahme versucht er dann weiter experimentell zu stützen, indem er erstens nachweist, daß

sowohl der Kaolin wie auch der Feldspat durch Behandeln mit konzentrierter Alkalilauge unter Zusatz berechneter Mengen Tonerde so viel Alkali aufnehmen, als sie zur Bildung des Produktes $2\,SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O(K_2O) . H_2O$ nötig haben. Durch vorsichtiges Behandeln dieses Produktes mit verdünnter Salzsäure, wobei es in Lösung geht, und nochmaliges Fällen mit Ammoniak glaubt er nun die reine „Kaolinsäure" erhalten zu haben, welcher er die Formel

$$\begin{array}{c} OH \\ HOSiO . OAlOH \\ HOSiO . OAlOH \\ OH \end{array}$$

zuschreibt. Dieses Produkt war jedoch noch natriumhaltig — 2,15% Na wurden gefunden, ebenso wie 1,26% Ammoniak —; das Verhältnis von Kieselsäure, Al und Wasser stimmte aber auf die oben aufgestellte Formel. Die sogenannte Kaolinsäure konnte dagegen nicht durch Wasserentziehung in ihr Anhydrid, als das Pukall den reinen Kaolin bezeichnet, übergeführt werden.

Schwarz[41]) beschreibt auch die Darstellung eines Produktes, das, abgesehen vom Wassergehalt, eine dem Kaolin gleiche Zusammensetzung haben soll. Er geht von stark verdünnten Lösungen von $AlCl_3$ und Metasilicat aus, die er in äquimolekularen Mengen aufeinander einwirken läßt.

Es liegen mithin in diesen Arbeiten Versuche vor, die darauf schließen lassen, daß bei derartigen Fällungsreaktionen, die früher schon in einer großen Anzahl von Arbeiten, wie z. B. in denen von Jordis[42]), mit geringem Erfolge untersucht wurden, tatsächlich charakteristische Alumosilicate entstehen.

Aehnliche Beobachtungen wurden im Anschluß an die Untersuchung der sogenannten Bleicherden gemacht.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, waren Jacobi und Silbermann bei der Untersuchung der Bleicherden zu der der früheren Annahme widersprechenden Schlußfolgerung gekommen, daß wahrscheinlich Alumosilicate das wirksame, die Entfärbung von Fetten und Oelen bewirkende Prinzip bilden.

40) Ber. 43, 2095 (1910).

41) Ber. 56, 1433 (1923).

42) Jordis u. Kanter: Z. anorg. Chem. Bd. 43, 1905; ebenda Heft 41, 1906; Jordis u. Hennis: J. prakt. Chem. Bd. 77, 1908.

Silbermann konnte bei Versuchen, eine künstliche Bleicherde darzustellen, die Ausscheidung eines Produktes beobachten, das in Bezug auf seine Adsorptionsfähigkeit den Bleicherden sehr nahe verwandt schien. Auch Silbermann setzt Lösungen von Natriumsilicat (Wasserglas) mit $AlCl_3$-Lösungen um, wendet aber dieselben in größerer Konzentration als Schwarz und Pukall an. Er ließ auf eine 3-fach verdünnte Lösung des käuflichen Natronwasserglases von der molekularen Zusammensetzung $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3{,}2$ eine 10%ige Lösung von $AlCl_3$ einwirken und bekam hierbei, wenn unter den noch später zu beschrechenden Bedingungen gearbeitet wurde, einen scheinbar amorphen Niederschlag, der die typischen Eigenschaften der Bleicherden besaß und sich dadurch von Gemischen von Kieselsäure und Tonerde unterschied.

Silbermann machte bei der Darstellung der künstlichen Bleicherde nach der angegebenen Methode folgende Beobachtung: Ließ man zu einer gemessenen Menge des käuflichen Wasserglases unter kräftigem Rühren die 10%ige $AlCl_3$-Lösung zufließen, so fiel sofort ein Niederschlag aus, dessen Menge sich bei weiterem Zusatz schnell vermehrte, bis die Niederschlagsmenge ein Maximum erreichte unter fast vollständigem Erstarren der Lösung.

Bei vollständiger Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Aluminiumchloridlösung müßte dieselbe theoretisch nach der Gleichung

$$\text{(I)}\quad 3\,Na_2(SiO_3)_3 + 2\,AlCl_3 + n\,H_2O = 6\,NaCl + 2\,Al(OH)_3 + 3\,(SiO_2)_3 + n\,H_2O$$

verlaufen.

Die bis zum fast vollständigen Erstarren der Lösung gebrauchte $AlCl_3$-Lösung entsprach etwa der Hälfte der nach der Gleichung (I) notwendigen Menge, wobei die Lösung noch stark alkalisch reagierte. Ließ man nun weiter $AlCl_3$-Lösung zu dem entstandenen Brei zufließen, so wurde derselbe dünnflüssiger, und es trat bei Anwendung von Lackmus als Indikator vollständige Neutralität der vorher stark alkalischen Lösung ein, wenn ca. 75% der nach obiger Gleichung (I) notwendigen Menge zugesetzt worden war. Es war also bei Zusatz der zur Neutralisation des Wasserglases erforderlichen $AlCl_3$-Lösung die Reaktion statt nach Gleichung (I) etwa nach der Gleichung

$$\text{(II)}\quad 2\,Na_2(SiO_3)_3 + AlCl_3 + n\,H_2O = 3\,NaCl + Na\,[Al(SiO_3)_6] \,.\, aq.$$

verlaufen.

Der bei dem Neutralisationspunkt erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, auf der Nutsche abgepreßt, nicht ausgewaschen, da er dabei seine Konsistenz veränderte. Dieser Niederschlag hatte nach mehrtägigem Trocknen an der Luft die spezifischen Eigenschaften einer künstlichen Bleicherde, wie durch seine entfärbende Wirkung gegen Sojabohnenöl festgestellt werden konnte.

Die Analysen des Produktes ergaben, unter Berücksichtigung des ihm anhaftenden Natriumchlorids, die annähernde Zusammensetzung $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 12$, und man kann demnach die Verbindung mit Recht als ein Natriumalumosilicat ansprechen.

Um diese Ergebnisse, die in der Arbeit von Silbermann bei Großversuchen, die zu technischen Zwecken unternommen waren, erhalten worden waren, zu vertiefen und exakt zu begründen, wurde im folgenden die Umsetzung von Wasserglaslösungen mit $AlCl_3$-Lösungen studiert.

A. Ueber den Verlauf der Neutralisation von Wasserglaslösungen mit $AlCl_3$-Lösungen.

Entsprechend den Befunden von Silbermann war zunächst festzustellen, ob die Neutralisation von Wasserglas mit $AlCl_3$-Lösungen auch in verdünnten Lösungen im Sinne der obigen Gleichung (II) vor sich geht.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine n/10 Wasserglaslösung (bezogen auf den Alkaligehalt) aus käuflichem Wasserglas, in dem das molekulare Verhältnis von $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3{,}3$ war, und eine n/10 $AlCl_3$-Lösung aus chemisch reinem $AlCl_3 . 6\,H_2O$ dargestellt. Der Gehalt beider Lösungen wurde auf maßanalytischem bzw. gravimetrischem Wege ermittelt, da sich die Wasserglaslösung mit Salzsäure und die $AlCl_3$-Lösung mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titrieren ließen, während die Kieselsäuremenge im Wasserglas nach den üblichen Methoden der Silicatbestimmung bestimmt wurde.

Mit diesen Lösungen wurde nun die Umsetzung von Wasserglas und $AlCl_3$ titrimetrisch verfolgt.

Die Resultate der Titrationen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt [43]).

43) Neben den erwähnten Lösungen wurden bei der titrimetrischen Umsetzung noch folgende Lösungen angewandt: 1. m/10 K-Wasserglaslsg.; 2. eine synthetisch dargestellte Na-Wasserglaslsg.; 3. n/4 Na-Wasserglaslsg.

Wasserglaslsg. in ccm	$AlCl_3$-Lsg. in ccm verbr.	Umsetzg. nach Gleichung (I) in %	Umsetzg. nach Gleichung (II) in %
Versuchsreihe 1			
angew. käufl. n/10 Na-Lsg.: $Na_2O : SiO_2$ = 1 : 3,3	angew. n/10 $AlCl_3$-Lsg.		
15	11,37	75,80	101,06
15	11,24	74,92	99,86
15	11,29	75,25	100,03
20	15,57	77,86	103,80
20	15,47	77,34	103,10 [44])
Versuchsreihe 2			
angew. synth. n/10 Na-Lsg.: $Na_2O : SiO_2$ = 1 : 3,0			
20	15,59	77,89	103,90
20	15,45	77,21	102,90
20	15,46	77,30	103,00
20	15,60	78,00	104,00
Versuchsreihe 3			
angew. käufl. n/10 K-Lsg.: $K_2O : SiO_2$ = 1 : 3,1			
20	14,96	74,82	99,74
20	14,88	74,42	99,22
20	15,02	75,11	100,10
Versuchsreihe 4			
angew. käufl. n/4 Na-Lsg.: $Na_2O : SiO_2$ = 1 : 3,3	angew. n/4 $AlCl_3$-Lsg.		
25	18,43	73,72	98,25
25	18,61	74,42	97,88

44) Die letzten 2 Titrationen der 1. Versuchsreihe wurden bei 100 ° C ausgeführt; die anderen dagegen bei Zimmertemperatur.

Die in der Tabelle angeführten Ergebnisse zeigen, daß bei den alkalimetrischen Titrationen die Umsetzungen unzweifelhaft nach der Gleichung (II) verlaufen, und daß wir mithin mit großer Wahrscheinlichkeit den dabei entstehenden Niederschlag tatsächlich als ein Natriumalumosilicat anzusprechen haben.

Hinzuzufügen ist, daß die Erkennung des Farbenumschlages bei der Titration einige Schwierigkeiten bereitete, da die hierbei entstehenden Lösungen kolloidales Aussehen bekamen, und die kolloidale Lösung offenbar Indikator absorbiert. Angesichts dieser Tatsache können die Resultate trotz der beträchtlichen prozentischen Abweichungen voneinander als recht befriedigend angesehen werden, denn sie führen zweifellos zu dem oben erwähnten Ergebnis.

B. Potentiometrische Titrationen.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, alkalimetrisch mit dem Indikator, wie oben angegeben, Maßanalysen durchzuführen, wurde zur Kontrolle der Ergebnisse eine Reihe von potentiometrischen Titrationen ausgeführt, und zwar wurden auch hier eine n/10 und n/4 Natronwasserglaslösung, sowie eine n/10 Kaliumwasserglaslösung mit $AlCl_3$-Lösungen gleicher Normalität in Reaktion gebracht.

Diese potentiometrischen Titrationen wurden mit dem Potentiometer von E. Mislowitzer [45]) ausgeführt. Die Schaltung des Apparates, die auf dem Prinzip der Kompensationsschaltung beruht, braucht hier nicht in ihren Einzelheiten beschrieben zu werden. Durch die Einstellung zweier Drehrheostaten ist es möglich, die vorhandene Spannung direkt in Millivolt abzulesen.

Als Bezugselektrode diente eine Normal-Kalomelelektrode, während die Untersuchungslösung die zweite Elektrode darstellte. In die Untersuchungslösung wurde eine Platinnetzelektrode eingetaucht, die während der Titration — durch einen Motor angetrieben — die Lösung kräftig rührte. Die beiden Halbelemente wurden durch eine gesättigte KCl-Lösung mittels eines Stromschlüssels miteinander verbunden.

Die unten folgenden Tabellen enthalten neben der Zahl der zugesetzten ccm $AlCl_3$-Lösung die abgelesenen Millivolt, sowie die

45) Biochem. Ztschr. Bd. 159, 68 (1925).

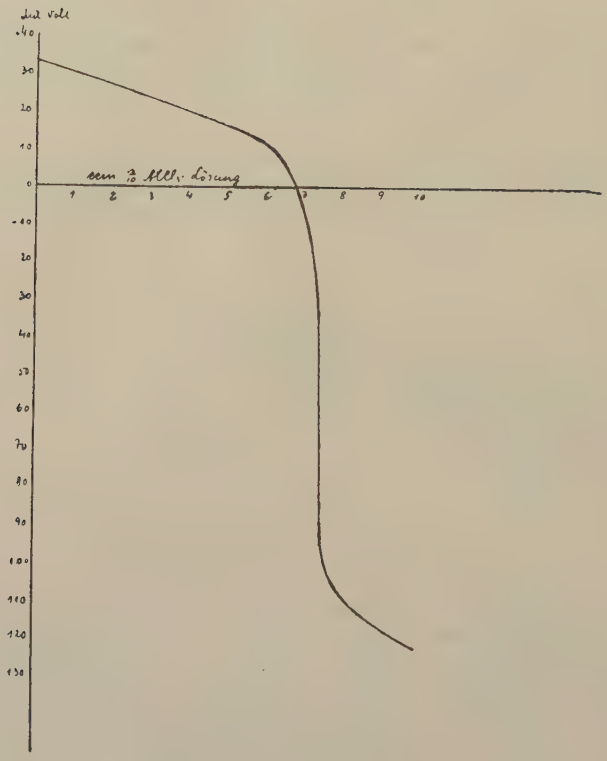
maßgebenden Richtungskoeffizienten. Ist a die Zahl der Millivolt-Differenz, b die der ccm, so muß zur Auffindung des Richtungskoeffizienten der Quotient $\frac{\Delta a}{\Delta b} = R$ gebildet werden.

Die zu den Tabellen I, II und III gehörenden Kurven sind so aufgenommen worden, daß die Anzahl der zugesetzten ccm $AlCl_3$-Lösung auf die Abszisse und die abgelesenen Millivolt-Zahlen auf die Ordinate aufgetragen wurden.

Die Tabelle I und die ihr zugehörige Kurve geben den potentiometrischen Titrationsverlauf von 10 ccm n/10 Na-Wasserglaslösung gegen eine n/10 $AlCl_3$-Lösung wieder.

Tabelle I.

n/10 $AlCl_3$-Lsg. Zusatz in ccm	Millivolt	R
0,0	+ 30	
2,0	25	
4,0	22	
5,0	18	
6,0	12	
6,5	8	
6,9	— 2	15
7,0	12	100
7,2	20	40
7,3	35	150
7,4	92	570
7,5	105	130
8,0	115	20
9,0	128	13
10,0	135	

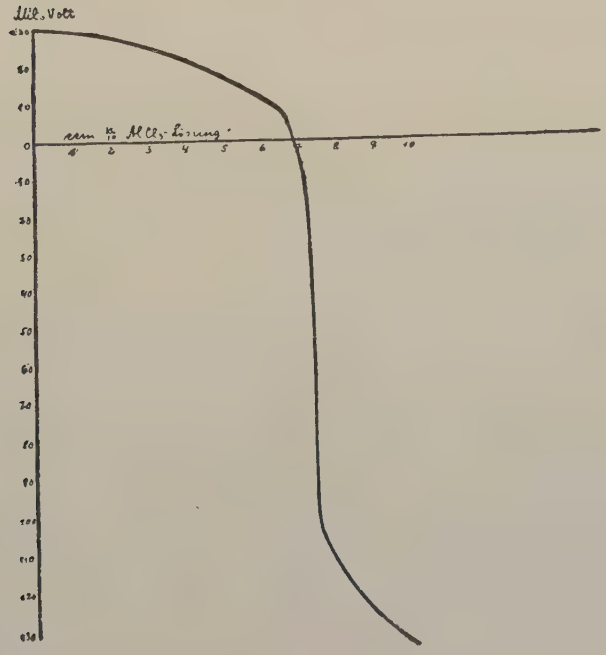


Der Potentialsprung liegt auf der Kurve zwischen dem Zusatz von 7,3 und dem von 7,4 ccm n/10 $AlCl_3$-Lösung. Das ergibt mithin einen Verbrauch von 73,5% $AlCl_3$ nach Gleichung (I) bzw. 98% nach Gleichung (II).

Die Tabelle II und die ihr zugehörige Kurve geben den potentiometrischen Titrationsverlauf von 10 ccm n/10 K-Wasserglaslösung gegen eine n/10 $AlCl_3$-Lösung wieder.

Tabelle II.

n/10 $AlCl_3$-Lsg. Zusatz in ccm	Millivolt	R
0,00	+ 33	
1,50	28	
2,50	25	
3,80	20	
6,00	12	
6,50	6	
6,80	— 3	
7,10	13	
7,20	18	50
7,25	23	100
7,30	29	120
7,40	36	70
7,50	95	590
7,80	105	33
8,50	113	16
9,00	117	
10,00	122	

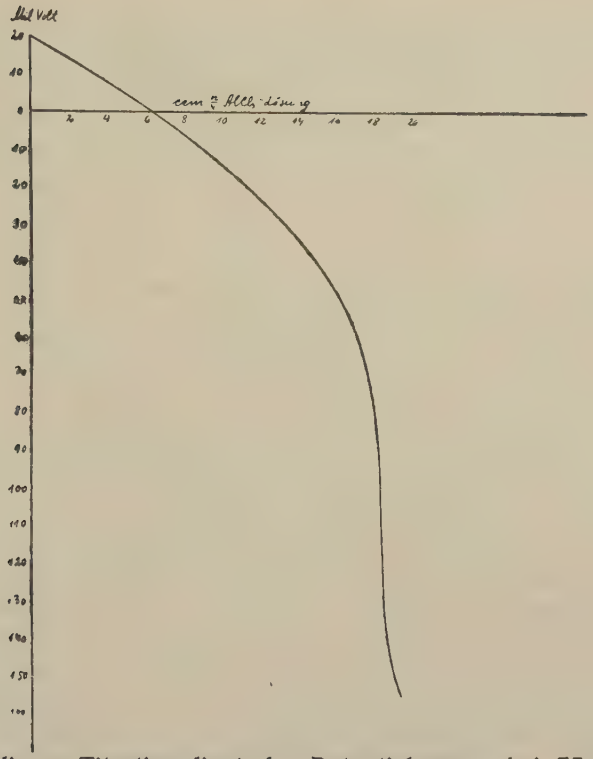


Der Potentialsprung liegt auch bei dieser Titration bei 73,5% nach Gleichung (I) bzw. 98% nach Gleichung (II).

Die Tabelle III und die ihr zugehörige Kurve geben den potentiometrischen Titrationsverlauf von 25 ccm n/4 Natronwasserglaslösung gegen eine n/4 $AlCl_3$-Lösung wieder.

Tabelle III.

n/4 $AlCl_2$-Lsg. Zusatz in ccm	Millivolt	R
0,0	+20	
3,8	8	
7,2	— 5	
10,2	15	
12,8	28	
14,0	33	
15,2	42	
16,0	48	
16,6	54	
17,6	65	
17,8	75	
18,0	82	
18,2	88	30
18,3	125	370
18,4	135	100
18,5	145	100
19,0	152	14



Bei dieser Titration liegt der Potentialsprung bei 73,02% der nach Gleichung (I) bzw. 97,36% der nach Gleichung (II) erforderlichen Menge der $AlCl_2$-Lösung.

Wie ersichtlich, stimmen die Ergebnisse der 3 Messungen ganz gut mit denen der maßanalytischen Bestimmung überein und sprechen unbedingt dafür, daß die Reaktion bei der Umsetzung von Wasserglas mit $AlCl_3$ unter den angegebenen Bedingungen nicht nach Gleichung (I):

$$3\ Na_2O(SiO_3)_3 + 2\ AlCl_3 + n\ H_2O = 6\ NaCl + 2\ Al(OH)_3 + 3\ (SiO_2)_3 + n\ H_2O,$$

sondern nach der Gleichung (II):

$$2\ Na_2(SiO_3)_3 + AlCl_3 + n\ H_2O = 3\ NaCl + Na[Al(SiO_2)_6] \cdot aq.$$

verläuft. Worauf die geringen Abweichungen von den theoretisch nach Gleichung (I) verlangten 75% bzw. 100% nach Gleichung (II) zurückzuführen sind, läßt sich nicht sagen. Möglicherweise sind sie veranlaßt durch den höheren Gehalt an Kieselsäure, als es dem Verhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3$ entsprechen würde.

C. Untersuchung der aus Wasserglaslösung durch Einwirkung von $AlCl_3$-Lösungen ausfallenden Alumosilicate.

Aus den obigen Ergebnissen wurde gefolgert, daß der bei der Umsetzung ausfallende Niederschlag ein Natriumalumohexasilicat sei, das der hypothetischen Formel

$$Na\,[Al(Si_3O_7)_2]$$

entsprechen könnte, wobei naturgemäß der eventuelle Wassergehalt und die aus dem Wasserglas stammende überschüssige Kieselsäure (0,2—0,3 Mol), die bei der Umsetzung nicht berücksichtigt wurde, nicht mit in Rechnung gestellt ist.

Um eine Bestätigung dieser Annahme zu finden, wurden einige bei der Umsetzung erhaltene Niederschläge analytisch untersucht.

Wie schon oben angegeben ist, hat Silbermann einen derartig technisch erhaltenen Niederschlag analysiert. Da der Niederschlag, wenn er seine entfärbende Wirkung nicht verlieren sollte, nicht ausgewaschen werden konnte, da er infolge einer begreiflichen hydrolytischen Zersetzung sowohl seine Konsistenz wie seine Wirkung verlor, so wurde er mit einem starken NaCl-Gehalt analysiert und dann die Ergebnisse auf ein NaCl-freies Produkt umgerechnet, wobei Silbermann angenähert die Formel

$$Na_2O,\ Al_2O_3,\ 12\ SiO_2 + 40\ H_2O$$

errechnet hatte.

Die Möglichkeit, diese gefällten Niederschläge frei von Natriumchlorid zu erhalten, schien nicht ausgeschlossen zu sein, um so mehr, als es, wie noch später erwähnt werden soll, gelungen ist, auch beim Arbeiten mit verdünnteren Lösungen, als sie Silbermann anwandte, gut filtrierbare Produkte zu erhalten. Sollte auch das Auswaschen der Niederschläge auf der Nutsche einige Schwierigkeiten bereiten, so dürfte doch die Entfernung des NaCl durch mehrfaches Dekantieren gelingen.

50 g der von Silbermann dargestellten Bleicherde wurden fein pulverisiert und in einen mit Wasser gefüllten 2-Liter-Stutzen unter dauerndem Rühren langsam hineingeschüttet. Nachdem sich das suspendierte Produkt gesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit (= verdünnte NaCl-Lösung) abgegossen, darauf unter Aufrühren des Bodensatzes nochmals Wasser zugesetzt. Dieses Dekantieren

wurde bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion wiederholt. Beim Filtrieren des auf diese Weise gereinigten Niederschlages traten keine Schwierigkeiten ein; er ließ sich vom Filter wie ein kristallines Produkt entfernen. Nachdem er wenige Stunden auf Fließpapier an der Luft gelegen hatte, wurde er trocken, im Gegensatz zu den NaCl-haltigen Niederschlägen, deren Trocknen mitunter eingie Tage in Anspruch nahm. Da noch immer die Möglichkeit bestand, daß das getrocknete Produkt NaCl eingeschlossen enthielt, so wurden einige Proben mit Salpetersäure gekocht und heiß abfiltriert. Die Filtrate waren jedoch chlorfrei. Das lufttrockene Produkt wurde einige Zeit im Trockenschrank bei 100° nachgetrocknet.

Analyse der NaCl-freien Silbermannschen Bleicherde:
Gef.: 76,21, 75,80, 76,02% SiO_2; im Mittel 76,01%;
„ 6,74, 6,79% Na_2O; im Mittel 6,76%;
„ 9,23, 9,40% Al_2O_3; „ „ 9,32%.
Daraus ergibt sich das Molekularverhältnis:

$$Na_2O, Al_2O_3, 13 SiO_2.$$

Bis auf eine geringe Abweichung im Kieselsäurewert stimmt dieses Molekularverhältnis mit dem von Silbermann aufgestellten überein.

Nachdem nun gelungen war, das Produkt von Silbermann NaCl-frei zu erhalten, wurden weitere Versuche angestellt, um auch frisch dargestellte Alkalialumosilicate alkalichloridrein zu erhalten.

Natriumalumosilicat.

Bei diesen Umsetzungen zeigte es sich, daß, wenn bei der Umsetzung nicht mehr $AlCl_3$-Lösung hinzugesetzt wird, als zur Neutralisation erforderlich ist — ein Ueberschuß derselben ruft alsbald Zersetzung hervor —, die erhaltenen Niederschläge durch Dekantieren sich gut auswaschen lassen. Sie müssen nur bei jedem Wasserzusatz kräftig gerührt werden.

Zu einem Liter 0,928-normaler Natronwasserglaslösung, die durch Phenolphtalein rot gefärbt war, wurde unter kräftigem Rühren eine 0,916-normale $AlCl_3$-Lösung tropfenweise zugesetzt. Beim Zusatz von 733 ccm der $AlCl_3$-Lösung = 72,36% der nach Gleichung (I) erforderlichen Menge trat Neutralisation ein.

Die Analyse des lufttrockenen Produktes führte zu folgenden Ergebnissen:

Gef.: 64,72, 64,80% SiO_2; im Mittel 64,76%;
„ 7,88, 7,55% Al_2O_3; im Mittel 7,71%;
„ 5,84, 6,28% Na_2O; „ „ 6,06%.

Daraus errechnet sich das Molekularverhältnis:

1,25 Na_2O, Al_2O_3, 14 SiO_2.

Kaliumalumosilicat.

Das für diese Umsetzung angewandte käufliche Wasserglas hatte die Zusammensetzung $K_2O : SiO_2 = 1 : 3{,}1$.

Zu 900 ccm einer 0,9833-normalen Kaliwasserglaslösung, die durch wenige Tropfen Phenolphtalein rot gefärbt war, wurde unter kräftigem Rühren eine 0,16-normale $AlCl_3$-Lösung tropfenweise zugesetzt. Beim Zusatz von 710 ccm = 73,45% der nach Gleichung (I) erforderlichen Menge trat Entfärbung ein. Das Produkt ließ sich auch in diesem Falle gut filtrieren und auswaschen. In seiner äußeren Beschaffenheit glich es vollkommen dem Natriumalumosilicat-Niederschlage. Das Waschwasser dieses wie auch des Natriumproduktes reagierte gegen Phenolphtalein und Methylorange neutral. In den Filtraten befanden sich neben NaCl bzw. KCl geringe Spuren von Al und SiO_2.

Die Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

Gef.: 65,16, 65,19% SiO_2; im Mittel 65,17%;
„ 6,96, 6,82% K_2O; im Mittel 6,89%;
„ 7,53, 7,74% Al_2O_3; „ „ 7,64%.

Daraus ergibt sich das Molekularverhältnis:

K_2O, Al_2O_3, 14,75 SiO_2.

Die Analysenergebnisse zeigen, daß das Verhältnis von Alkali : Al fast 1 : 1 ist, während die Kieselsäurewerte in den Grenzen der Verhältniszahlen 12 bis 15 liegen. Zieht man aber die Tatsache in Betracht, daß bei diesen Umsetzungen ein Wasserglas verwendet wurde, bei dem das Verhältnis zwischen Alkali und SiO_2 1 : 3,3 ist, berücksichtigt man weiterhin den Umstand, daß bei der Untersuchung der Filtrate keine Kieselsäure gefunden wurde,

so ist die Erklärung für die zu hohen Kieselsäurewerte gegeben. Die letztere Tatsache besagt nämlich nichts anderes, als daß bei der Umsetzung von $2\,Na_2(SiO_3)x + AlCl_3$ der gesamte Kieselsäuregehalt des Wasserglases in die neue Komplexverbindung eingegangen ist. Weil also die Anzahl von SiO_2-Radikalen — auf Na_2O gerechnet — die Zahl 3 übersteigt, so muß naturgemäß die neue Verbindung mehr als 12 SiO_2 auf 1 Na_2O bzw. 1 Al_2O_3 enthalten. Daß diese Ueberlegung richtig war, konnten wir durch folgenden Versuch bestätigt finden.

Wir stellten ein Natriumsilicat dar, indem wir zu einer bekannten Menge konzentrierter auf dem Wasserbad erhitzter Natronlauge so viel reines Kieselsäurehydrat zugesetzt haben, daß auf je 1 Na_2O genau 3 Mol SiO_2 kamen. Das Hydrat löste sich ziemlich klar in der Lauge auf. Nachdem es abfiltriert worden war, wurde es analysiert und die Analyse ergab auch das Verhältnis von $Na_2O.:SiO_2$ wie 1 : 3.

Mit diesem synthetisch dargestellten Wasserglas führten wir dann, genau wie bei den vorigen Versuchen, eine Umsetzung mit einer $AlCl_3$-Lösung aus.

250 ccm einer 0,9416-normalen Natronwasserglaslösung (Na_2O: SiO_2 = 1 : 3) wurden unter kräftigem Rühren mit 200 ccm 0,916-normaler $AlCl_3$-Lösung versetzt, wobei Neutralisation eintrat. Es genügten somit 73,3% der nach Gleichung (I) erforderlichen Menge $AlCl_3$-Lösung, um die Neutralisation herbeizuführen. Der Verlauf der Fällung, das Auswaschen und die Trocknung des Niederschlages, wie das Aussehen des getrockneten und dann fein pulverisierten Körpers waren identisch mit den gleichen Eigenschaften der aus dem käuflichen Wasserglas gewonnenen Silicate.

Die Analyse des Produktes führte zu folgenden Ergebnissen:

Gef.: 57,58, 57,71% SiO_2; im Mittel 57,64%;
„ 5,48, 5,82% Na_2O; im Mittel 5,65%;
„ 8,34, 8,30% Al_2O_3; „ „ 8,32%.

Daraus ergibt sich das Molekularverhältnis:

$$Na_2O,\ Al_2O_3,\ 12\ SiO_2.$$

Wir gewinnen somit bei der Anwendung von Alkalisilicaten, die so zusammengesetzt sind, daß sie auf 1 Mol Na_2O genau 3 Mol SiO_2 enthalten, einen Körper obiger Zusammensetzung.

Weitere Versuche, Alumosilicate aus n/10 bzw. n/4 Na-Wasserglaslösungen durch Fällen mit $AlCl_3$-Lösungen gleicher Normalität zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. In beiden Fällen bildeten sich kolloidale Lösungen, die, nachdem sie wenige Stunden an der Luft gestanden haben, zu schönen Gallerten erstarrten. Durch Zusatz von verdünnten heißen Kochsalzlösungen ließen sich die Gallerten ausflocken. Die ausgeflockten Niederschläge waren jedoch nicht identisch mit den bei höherer Konzentration gewonnenen.

* * *

Diese Ergebnisse sprechen in Uebereinstimmung mit den Titrationswerten dafür, daß die erhaltenen Niederschläge als Silicate einer komplexen Alumokieselsäure angesprochen werden können. Bei ihrer Formulierung konnte auf den Wassergehalt keine Rücksicht genommen werden, da derselbe von der Art und Dauer der Trocknung abhängig ist.

Es haben diese Niederschläge unzweifelhaft Aehnlichkeit mit den natürlichen und künstlichen Zeolithen bzw. Permutiten, und es wurden deswegen einige Versuche ausgeführt, um festzustellen, wie weit das als Kation anzusehende Alkali durch andere kationische Elemente austauschbar ist, und ob dabei die Zusammensetzung des Alumosilicatanions irgend eine Veränderung erleidet.

Es wurden deswegen 20 g des chlorfreien Natriumalumosilicats in Wasser suspendiert, mit einem großen Ueberschuß von Bariumchloridlösung versetzt und ca. 2 Stunden in einer verschließbaren Flasche im Schüttelapparat geschüttelt. Der Bodenkörper, der sich sehr gut filtrieren ließ, wurde abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die lufttrockene Substanz wurde analysiert und ergab folgende Werte:

SiO_2: 45,46, 45,52%; BaO: 6,41, 6,48%; Na_2O: 0,94, 0,71%; Al_2O_3: 6,18, 6,02%.

	Mittelwerte:	Mol.-Quotient:	Mol.-Zahlen:
SiO_2:	45,49%	0,755	12,6
BaO:	6,45%	0,042	0,055	1
Na_2O:	0,82%	0,013	
Al_2O_3:	6,10%	0,060	1

Diese Ergebnisse führen zu dem Molekularverhältnis:

$$1\ (Na_2O, BaO),\ Al_2O_3,\ 12{,}6\ SiO_2.$$

Die Analysenwerte zeigen, daß der größte Teil des Alkalis sich durch Barium ersetzen läßt, ohne daß bei diesem Austausch das komplexe Alumokieselsäureanion sich verändert hätte.

Ein weiterer Versuch wurde mit $CuCl_2$-Lösung ausgeführt. 10 g des chlorfreien Natriumalumosilicats wurden mit einem Ueberschuß von $CuCl_2$-Lösung $1^1/_2$ Stunden wie oben im Schüttelapparat geschüttelt. Der ursprünglich weiße Körper färbte sich hellblau und behielt auch diese Farbe nach wiederholtem Auswaschen bis zum vollständigen Verschwinden der Cl-Reaktion.

Die Analyse[46]) der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:

SiO_2: 41,19, 41,05%; CuO: 2,86, 2,96%; Na_2O: 1,04, 1,16%; Al_2O_3: 5,73, 5,48%.

	Mittelwerte:	Mol.-Quotient:	Mol.-Zahlen:
SiO_2:	41,12%	0,67	12
CuO:	2,91%	0,037 } 0,055	1
Na_2O:	1,10%	0,018 }	
Al_2O_3:	5,50%	0,055	1

Diese Ergebnisse führen zu dem Molekularverhältnis:

$$1\ (Na_2O, CuO),\ Al_2O_3,\ 12\ SiO_2.$$

Auch in diesem Falle ließ sich also der größte Teil des Alkalis durch Kupfer ersetzen.

Das Ergebnis dieser Versuche bestätigt die obige Annahme über die Existenz des Alumohexasilicatanions in diesen Niederschlägen. Ueber die Konstitution dieses Anions, das oben als $[Al(SiO_3O_7)_2]^I$ bezeichnet wurde, lassen sich irgend welche beweisbaren Annahmen noch nicht aufstellen. Die gemachte Annahme, die als Bestandteil des komplexen Anions das Trikieselsäure-Radikal bezeichnet, ist ganz willkürlich gewählt worden, da im Wasserglas ein Trikiesel-

46) Cu wurde als Sulfid gefällt und durch Verglühen als CuO zur Wägung gebracht.

säureanion angenommen werden kann. Legt man dieses Radikal dem komplexen Alumokieselsäureanion zugrunde, so wäre das Aluminium in diesen Verbindungen koordinativ 4-zählig.

* * *

Die eigentümlichen Vorgänge bei der Umsetzung der Wasserglaslösungen mit $AlCl_3$-Lösungen, die wiederholt erwähnte Erstarrung der Lösungen, die gute Filtrierbarkeit der bei der untersuchten Reaktion entstehenden Niederschläge zum Unterschied von der eines Gemisches von gefällter Kieselsäure und Tonerde führten uns zu der Vermutung, daß diese untersuchten Niederschläge in Wirklichkeit kristallinisch seien. Herr Prof. Dr. Karl Herrmann hatte die große Liebenswürdigkeit, im physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg vier von den genannten Niederschlägen röntgenographisch nach dem Verfahren von Debey auf ihre kristalline Struktur zu untersuchen, wofür wir ihm zu besonderem Dank verpflichtet sind. Die Röntgenaufnahmen wurden gemacht von den Fällungen, die Na und K enthielten, sowie von denjenigen, die durch Austausch von Barium und Kupfer erhalten worden sind. Es konnte jedoch in keinem Falle mit Sicherheit eine kristalline Struktur festgestellt werden.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

In der Einleitung wird die Fähigkeit des Aluminiums, als Zentralatom komplexe Anionen zu bilden, kurz besprochen und insbesondere auf die neueren Anschauungen über die in zahlreichen Mineralien vorkommenden Alumosilicate hingewiesen. Um die Beständigkeit der offenbar schwächer komplexen Al-Verbindungen mit den entsprechenden Verbindungen des Cr(III) zu vergleichen, sollte in Bezug auf die Zusammensetzung, Konstitution und Struktur eine Reihe von Al-Oxalaten und -Brenzcatechinaten untersucht und die Entstehung von Alumosilicaten durch Fällung von Wasserglaslösungen mit Aluminiumsalzlösungen studiert werden.

I. Die Untersuchung der Alumooxalate erstreckte sich zunächst auf die bekannten Alumotrioxalate, deren Alkalisalze rein dargestellt und analysiert wurden. Der Kristallwassergehalt der erhaltenen reinen Verbindungen wich von den früheren Angaben teilweise ab.

Die Alumodioxalate, die rein dargestellt und analysiert wurden, erwiesen sich nach Konstitutionswasserbestimmungen als 2-Aquo-2-Oxalato-Aluminate der Zusammensetzung

$$\left[Al \begin{matrix} (H_2O)_2 \\ (C_2O_4)_2 \end{matrix} \right] I$$

und entsprechen somit den sogenannten Cr-Oxalaten.

Die basischen Salze dieser Reihe wurden ebenfalls durch Konstitutionswasserbestimmungen als Verbindungen eines Mono-Aquo-mono-hydroxo-di-oxalato-Anions

$$\left[\begin{matrix} OH \\ Al(C_2O_4)_2 \\ (H_2O) \end{matrix} \right] II$$

entsprechend den grünen Oxalatochromiaten identifiziert. Die geringe Beständigkeit des Na- und K-Salzes dieser Reihe wurde durch Versuche über die doppelte Umsetzung derselben mit anderen Salzen festgestellt.

II. Die Aluminiumbrenzcatechinate wurden rein dargestellt und analysiert. Die Tribrenzcatechinate entsprechen den Al-Trioxalaten. Die Dibrenzcatechinate erwiesen sich als 2-Aquo-2-Brenzcatechinato-Aluminate

$$\left[Al \begin{matrix} (C_6H_4O_2)_2 \\ (H_2O)_2 \end{matrix} \right] I.$$

Durch doppelte Umsetzungen wurden bei den Tri- und Dibrenzcatechinaten gut kristallisierte Dicyandiamidinium- und Guanidiniumsalze dargestellt, nämlich:

$$(C_2N_4OH_7)_3\,[Al(C_6H_4O_2)_3]\,.\,0{,}5\ H_2O$$

Dicyandiamidin-Aluminium-tribrenzcatechinat,

$$(CN_3H_6)_3\,[Al(C_6H_4O_2)_3]$$

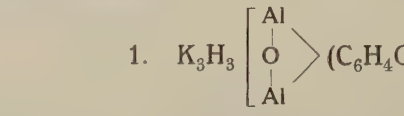
Guanidinium-Aluminium-tribrenzcatechinat,

$$C_2N_4OH_7\,[Al \begin{matrix} (H_2O)_2 \\ (C_6H_4O_2)_2 \end{matrix}]\,.\,H_2O$$

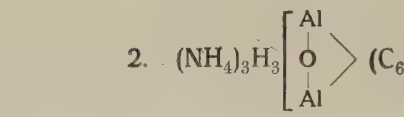
Dicyandiamidinium-Al-dibrenzcatechinat,

Der geringe Wassergehalt dieser Verbindungen sowie der Konstitutionswassergehalt der Di-Aquo-di-brenzcatechinato-Verbindungen führten zu der Folgerung, daß in diesen Verbindungen ebenso wie in den Oxalaten des Aluminiums das Al als Z. A. koordinativ 6-zählig ist, und daß entgegen der Theorie von Reihlen das Brenzcatechin in jedem Falle 2 Koordinationsstellen besetzt.

Außer den oben erwähnten Verbindungen wurden noch Alkalibrenzcatechinate isoliert, die als Salze einer Pentareihe angesprochen werden können:



1. $K_3H_3\left[\begin{matrix}Al\\|\\O\\|\\Al\end{matrix}\!\!>(C_6H_4O_2)_5\right] . 3{,}5\ H_2O$



2. $(NH_4)_3H_3\left[\begin{matrix}Al\\|\\O\\|\\Al\end{matrix}\!\!>(C_6H_4O_2)_5\right] . 7\ H_2O.$

Dieselben sind identisch mit Verbindungen, die Weinland mit sehr komplizierten Molekularformeln belegt hat.

III. Die Untersuchung der durch Fällung von Wasserglaslösungen mit $AlCl_3$-Lösungen erhaltenen Niederschläge wurde im Anschluß an frühere technische Versuche zur Darstellung synthetischer Bleicherden ausgeführt.

Die Verfolgung der maßanalytischen Neutralisation von Wasserglaslösungen verschiedener Konzentration mit $AlCl_3$-Lösungen, die sowohl mit Hilfe von Indikatoren wie auch potentiometrisch unter Aufnahme von Neutralisationskurven durchgeführt wurde, zeigte, daß diese Umsetzungen streng nach der Gleichung (II) verliefen:

$$2\ Na_2(SiO_3)_3 + AlCl_3 + x\ H_2O = 3\ NaCl + Na[Al(SiO_2)_6].$$

Die Analysen der hierbei entstehenden Niederschläge, ihre spezifischen Eigenschaften, sowohl in Bezug auf ihre Konsistenz wie auf ihre Wirkung als Bleicherden — entsprechend den Beobachtungen von Silbermann —, zeigten, daß dieselben sehr angenähert der Zusammensetzung eines komplexen Alkalialumosilicats der Formel

$$R[Al(Si_3O_7)_2]$$

entsprachen.

In diesen Alkalialumosilicaten ist das Alkali zum großen Teil gegen andere Metalle austauschbar, also den Zeolithen und Permutiten verwandt.

Kristallinische Struktur der erhaltenen eigenartigen Niederschläge konnte röntgenographisch nicht erwiesen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-Chemischen Laboratorium, Berlin N, von Mai 1928 bis März 1930 ausgeführt.

Ich gestatte mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Arthur Rosenheim, für die Anregung zu dieser Arbeit und stets gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Gerschon Aronowicz, wurde am 10. Februar 1904 als Sohn des Kaufmanns S. Aronowicz in Podberezie (Litauen) geboren.

Ich besuchte in Wilkowischky (Litauen) das Realgymnasium, welches ich im Jahre 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. An der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin wurde ich im Winter-Semester 1923/24 zuerst mit kleiner Matrikel zum Studium zugelassen und nach Ablegung der Ergänzungsprüfung im Herbst 1926 als ordentlicher Student immatrikuliert. Im Juli 1927 bestand ich das erste Chemiker-Verbandsexamen und im Jahre 1928 das zweite.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

Bodenstein, Dessoir, Just, Köhler, Marckwald, Nernst, Pringsheim, Riesenfeld, Rosenheim, Schmidt, Schlenk, Wehnelt.